



Уральский
федеральный
университет

имени первого Президента
России Б.Н.Ельцина

Институт естественных наук
и математики

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Практикум

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
УРАЛЬСКИЙ ФЕДЕРАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
ИМЕНИ ПЕРВОГО ПРЕЗИДЕНТА РОССИИ Б. Н. ЕЛЬЦИНА

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Практикум

2-е издание, исправленное и дополненное

Рекомендовано
методическим советом Уральского федерального университета
для студентов вуза, обучающихся по направлениям подготовки
04.03.01 «Химия», 04.03.02 «Химия, физика и механика материалов»,
по специальности 04.05.01 «Фундаментальная и прикладная химия»

Екатеринбург
Издательство Уральского университета
2018

УДК 544(076.5)
Ф503

Авторы:

*В. А. Черепанов, А. Ю. Зуев, Д. А. Малышкин,
В. В. Середа, Д. С. Цветков*

Под общей редакцией
Д. С. Цветкова

Рецензенты:

лаборатория твердооксидных топливных элементов Института
высокотемпературной электрохимии УрО РАН (заведующий
лабораторией доктор химических наук *М. В. Ананьев*);
И. А. Леонидов, кандидат химических наук, ведущий научный
сотрудник Института химии твердого тела УрО РАН

Физическая химия : практикум / [В. А. Черепанов, А. Ю. Зуев,
Ф503 Д. А. Малышкин, В. В. Середа, Д. С. Цветков ; под общ. ред. Д. С. Цвет-
кова] ; М-во науки и высш. образования Рос. Федерации, Урал. федер.
ун-т. — 2-е изд., испр. и доп. — Екатеринбург : Изд-во Урал. ун-та,
2018. — 128 с.

ISBN 978-5-7996-2428-6

Практикум включает описания лабораторных работ, иллюстрирующих основные экспериментальные подходы при определении теплоты различных процессов, включая химические реакции. Показаны методы изучения термодинамики фазовых переходов, построения диаграмм состояния, определения электропроводности растворов, порядка и константы скорости химической кинетики и др. Каждой лабораторной работе предшествует краткая теория. Дано описание приборов и реактивов.

Для студентов, изучающих дисциплины «Химическая термодинамика и равновесие», «Электрохимия и кинетика», входящие в модуль «Физическая химия».

УДК 544(076.5)

ISBN 978-5-7996-2428-6

© Уральский федеральный университет, 2012
© Уральский федеральный университет,
исправления и дополнения, 2018

ПРЕДИСЛОВИЕ

Физическая химия, возникшая на стыке двух фундаментальных разделов естествознания — физики и химии, устанавливает взаимосвязь между протеканием химических реакций и изменением энергии, занимается проблемами строения вещества и его свойствами в различных состояниях. В процессе становления физической химии такие ее разделы, как химическая термодинамика, кинетика и катализ, квантовая химия, электрохимия, кристаллохимия, химия твердого состояния, радиохимия и другие выделились в самостоятельные научные направления. Будучи вполне самостоятельным, каждое из этих направлений связано с другими областями химического знания и входит в определенную иерархическую систему химических наук, которая и образует современную химию. Единой универсальной связкой этих наук являются методы физической химии.

Подготовка специалистов-химиков включает освоение ими методов физической химии и приобретение навыков и умений по применению этих методов на практике для решения химических задач. Последнее означает, что важнейшей стороной подготовки является овладение студентами техникой физико-химического эксперимента.

Значительное обновление материальной базы физико-химического практикума кафедры физической химии в рамках выполнения инновационной образовательной программы УрГУ (2007–2008) привело к его существенному изменению и, как следствие, к изданию в 2012 г. учебного пособия «Практикум по физической химии». Однако в результате дальнейшей модернизации лабораторного практикума в рамках программ развития Уральского федерального университета и повышения конкурентоспособности «5–100» были

поставлены новые и существенно изменены существующие лабораторные работы, что, наряду с принятием нового государственного образовательного стандарта, вызвало необходимость издания нового, существенно переработанного пособия.

Настоящее пособие является руководством к лабораторным занятиям по дисциплинам «Химическая термодинамика и равновесие» и «Электрохимия и кинетика», входящим в модуль «Физическая химия», и обобщает многолетний опыт проведения физико-химических лабораторных работ на кафедре физической и неорганической химии Института естественных наук и математики (ИЕНИМ) Уральского федерального университета.

Главная задача практикума — привить студентам необходимые экспериментальные навыки физико-химического эксперимента, связанного с измерением физических величин, характеризующих химические превращения. Немаловажной задачей является также закрепление у студентов знаний, полученных при прослушивании лекций по соответствующим дисциплинам. Для решения этих задач в пособие включены описания лабораторных работ, иллюстрирующие основные экспериментальные подходы при определении теплоты различных процессов, включая химические реакции; при изучении термодинамики фазовых переходов, построении диаграмм состояния, определении электропроводности растворов, порядка и константы скорости химической кинетики, и др.

Каждой лабораторной работе предшествует краткая теория, которая лежит в основе экспериментальных измерений и необходима для осмысления их результатов. Эти вводные разделы не претендуют на систематическое изложение всего теоретического материала и не могут заменить курса лекций и имеющуюся учебную литературу. Затем идет описание приборов и реактивов, используемых при выполнении работы, и порядка ее выполнения. Завершают описание каждой лабораторной работы методические указания по составлению отчета.

Авторы признательны лаборанту кафедры физической и неорганической химии А. С. Степаруку, внесшему существенный вклад в развитие и постановку лабораторных работ, описанных в настоящем пособии.

1. ТЕРМОХИМИЯ

Краткая теория

В процессе химических превращений происходит изменение энергии системы, обусловленное тем, что значения внутренней энергии продуктов и исходных реагентов различны. В результате реакции выделяется или поглощается тепло и совершается работа. Раздел термодинамики, экспериментально изучающий тепловые эффекты в ходе химических реакций, называется *термохимией*.

В соответствии с первым законом термодинамики изменение внутренней энергии термодинамической системы запишется

$$dU = \delta Q - PdV \pm \sum \delta A'. \quad (1.1)$$

Здесь δQ — выделяемая (поглощаемая) теплота; PdV — механическая работа расширения; $\sum \delta A'$ — все другие виды работ; знак \pm указывает, что выбор знака работы (исключая механическую) условен и берется по договоренности.

Если реакция протекает при постоянном объеме и при этом не совершается механической, электрической и других видов работы, то при $T = \text{const}$ можно записать:

$$\int_1^2 (\delta Q)_V = \int_1^2 dU = \Delta U = Q_V. \quad (1.2)$$

Если реакция протекает при постоянном давлении и совершается только работа расширения, а все другие виды работ отсутствуют, то изменение энтальпии в ходе реакции будет равно теплоте:

$$\int_1^2 (\delta Q)_p = \int_1^2 d(U + PV) = \int_1^2 dH = \Delta H = Q_p. \quad (1.3)$$

Смысл соотношений (1.2) и (1.3) состоит в том, что теплота реакции, поглощаемая (выделяемая) при постоянном объеме или давлении, становится равной изменению термодинамической функции состояния и поэтому не зависит от пути процесса. Данная закономерность была открыта Г. Гессом и носит его имя. Закон Гесса гласит: *тепловые эффекты химических реакций, проводимых в условиях $V = \text{const}$, либо $P = \text{const}$, не зависят от пути процесса и определяются только природой и состоянием исходных веществ и продуктов реакции.*

Из закона Гесса вытекает очень важное для химии следствие: энтальпия (теплота) реакции ΔH_p равна сумме энтальпий (теплот) образования продуктов реакции $\sum_i \nu_i \Delta H_i(f)$ за вычетом суммы энтальпий (теплот) образования исходных веществ $\sum_j \nu_j \Delta H_j(f)$:

$$\Delta H_p = \sum_i \nu_i \Delta H_i(f) - \sum_j \nu_j \Delta H_j(f), \quad (1.4)$$

где ν_i — стехиометрические коэффициенты продуктов; ν_j — стехиометрические коэффициенты исходных веществ.

Поскольку энтальпия является функцией состояния, то нет необходимости знать (табулировать) значения теплот всех возможных реакций; достаточно иметь сведения об энтальпиях лишь минимума реакций, из которых можно получить все остальные. Подобный минимум представляет собой стандартные энтальпии образования соединений из простых веществ и/или сгорания соединений. Эти величины табулируются в различных термодинамических справочниках.

Стандартная энтальпия образования $\Delta H_{298}^\circ(f)$ — теплота, выделяемая (поглощаемая) при образовании 1 моля вещества из простых веществ, его составляющих, находящихся в стандартных состояниях.

Стандартная энтальпия сгорания ΔH_{298}° (сг) — теплота, поглощаемая (выделяемая) при полном сгорании 1 моля вещества в атмосфере кислорода при 1 атм (продуктами реакции сгорания обычно являются CO_2 , $\text{H}_2\text{O}(\text{ж})$, N_2 и др.).

Стандартная энтальпия реакции ΔH_{298}° (р) — теплота, поглощаемая (выделяемая) в стандартных условиях при взаимодействии определенного числа молей реагентов, задаваемого уравнением реакции. Кроме теплот реакций термохимия занимается изучением теплот различных процессов, например, фазовых переходов, растворения и т. п.

Теплота растворения твердого кристаллического вещества в жидком растворителе определяется в основном суммой двух величин: теплоты разрушения кристаллической решетки и теплоты сольватации ионов (атомов или молекул) растворяемого вещества молекулами растворителя. Алгебраическая сумма тепловых эффектов этих двух процессов дает теплоту (изменение энтальпии) процесса растворения соли. Значения теплот растворения зависят от концентрации соли в растворе и от того, были ли смешиваемые компоненты в начале взяты в чистом виде. Теплота, сопровождающая процесс изотермического растворения одного моля вещества в таком количестве растворителя, чтобы образовался раствор с определенной концентрацией, называется *интегральной теплотой растворения* ΔH_m . Интегральная теплота растворения зависит от концентрации полученного раствора, поэтому для данного вещества можно получить ряд значений ΔH_m , относящихся к определенным концентрациям, например, долевым $x'_2, x''_2 \dots x^i_2 = n_2/(n_1 + n_2)$ (см. рис. 1.1). Значение ΔH_1° называют первой интегральной теплотой растворения; она равна тепловому эффекту при растворении 1 моля вещества в бесконечно большом количестве растворителя.

Теплота растворения моля вещества (условно принятого вторым компонентом) в бесконечно большом количестве раствора некоторой постоянной концентрации называется *дифференциальной* или *парциальной теплотой растворения* $\Delta \bar{H}_2$. Этому определению соответствует соотношение:

$$\Delta \bar{H}_2 = \left(\frac{\partial \Delta H_m}{\partial n_2} \right)_{P, T, n_1} . \quad (1.5)$$

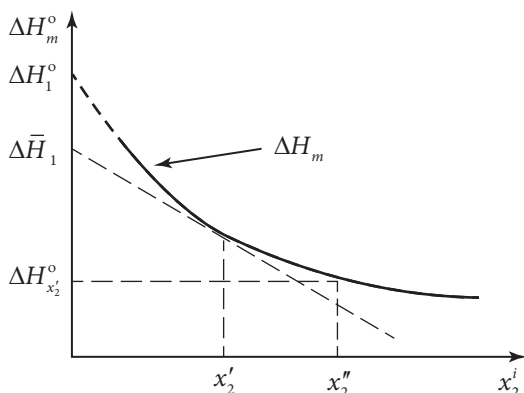


Рис. 1.1. Зависимость интегральной теплоты растворения от концентрации раствора

Аналогичную величину для растворителя (первого компонента) — теплоту растворения моля растворителя в большом количестве раствора постоянной концентрации — называют *дифференциальной или парциальной теплотой разбавления* $\Delta \bar{H}_1$.

$$\Delta \bar{H}_1 = \left(\frac{\partial \Delta H_m}{\partial n_1} \right)_{P, T, n_2} \quad (1.6)$$

Интегральная теплота растворения может быть получена из дифференциальных (парциальных) теплот:

$$\Delta H_m = n_1 \Delta \bar{H}_1 + n_2 \Delta \bar{H}_2. \quad (1.7)$$

Лабораторная работа 1

Определение теплоты растворения металлического магния Mg в растворе соляной кислоты HCl

Цель работы: определение теплоты растворения металлического магния Mg в растворе соляной кислоты HCl.

Аппаратура. Значения тепловых эффектов (энтальпий) различных химических и фазовых превращений определяют обычно путем прямых измерений в калориметрах. Различают два основных типа калориметров: изотермические и неизотермические. К первому типу относятся калориметры, в которых во время опыта температура не меняется, например, при определении теплоты фазового перехода первого рода: плавление, сублимация и испарение. В этих калориметрах во время опыта температура не меняется, так как вся теплота, сообщаемая калориметру, идет на изменение агрегатного состояния вещества, которое является в этом случае главной частью калориметрической системы.

Калориметры второго типа характеризуются изменением температуры во время опыта, причем часть теплоты, подлежащей измерению, расходуется на теплообмен с окружающей средой. Теплообмен искажает истинные результаты опыта. Он должен быть учтен либо устранен. В соответствии с этим различают калориметры:

а) адиабатические, в которых температура оболочки поддерживается равной температуре калориметра, что исключает теплообмен с окружающей средой;

б) дифференциальные, устройство которых позволяет не учитывать поправки на теплообмен. Калориметр состоит из двух совершенно одинаковых частей: одна служит для проведения исследуемого экзотермического процесса, а другая — для нагревания электрическим током до температуры, равной температуре первой части установки. Тогда количество теплоты, выделившейся в результате процесса в первой части калориметра, эквивалентно электрической энергии, затраченной на нагревание второй его части;

в) калориметры с изотермической оболочкой, позволяющие точно учитывать поправку на теплообмен.

В настоящем лабораторном практикуме используют калориметр последнего типа, так называемый калориметр Нернста (рис. 1.2). Этот вариант калориметра, несмотря на простоту устройства, позволяет получать при аккуратной работе хорошо воспроизводимые результаты.

Калориметр состоит из двух основных частей: калориметрической системы и оболочки. Калориметрической системой называется

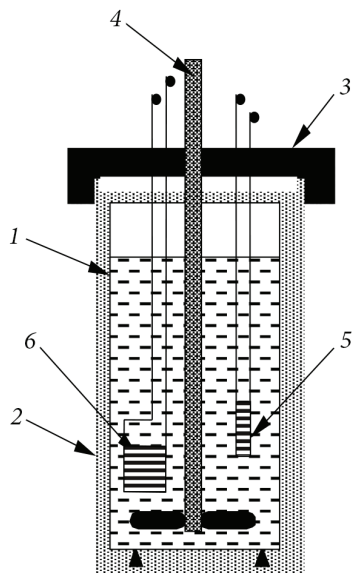


Рис. 1.2. Калориметрическая установка:

- 1 — калориметрический стакан; 2 — термоизоляционный корпус;
3 — теплоизолирующий материал; 4 — мешалка; 5 — термометр
сопротивления; 6 — нагреватель

совокупность тех частей калориметра, между которыми должна распределяться вся теплота, подлежащая измерению. В описываемом ниже калориметре калориметрическая система включает: калориметрическую жидкость (например, воду, раствор кислоты или соли); калориметрический стакан, мешалку, термометр и другие приборы, помещенные в калориметрическую жидкость.

Калориметрический стакан (1) помещен в термоизоляционный корпус (2), представляющий адиабатическую оболочку. Для уменьшения потерь теплоты термоизоляционный корпус (2) закрывают крышкой из теплоизолирующего материала (3), в которую через отверстия вставлены мешалка (4), термометр сопротивления (5), пробирка с исследуемым веществом и нагреватель (6). Мешалка необходима для быстрого приведения всех частей калориметра в тепловое равновесие.

Уравнение теплового баланса калориметрического опыта можно записать в соответствии с уравнением (1.3) в виде:

$$Q_p = \Delta H = \int_1^2 \bar{C}_p dT = \bar{C}_p \Delta T, \quad (1.8)$$

где Q_p — тепловой эффект процесса, протекающего в калориметре, ΔT — изменение температуры калориметрической системы (в градусах) в результате процесса; \bar{C}_p — постоянная калориметра (в Дж/град). По физическому смыслу \bar{C}_p есть теплоемкость калориметра и численно равна количеству теплоты, необходимой для изменения температуры системы на 1 градус.

Следовательно, калориметрический опыт сводится к измерению двух величин: ΔT и постоянной калориметра \bar{C}_p .

Изменение температуры можно регистрировать ртутным термометром типа Бекмана, термопарами или термометрами сопротивления. Применение термометра сопротивления удобно для точного измерения малых изменений температуры, так как при выборе схемы с высокочувствительным нановольтметром можно легко регистрировать изменение температуры порядка 10^{-3} градуса. Зависимость его сопротивления от температуры выражается линейным уравнением: $R_0(1 + \alpha \cdot t)$, где α — константа для данного типа термосопротивления.

Сопротивление терморезистора R_t измеряют с помощью моста постоянного тока, принципиальная схема которого приведена на рис. 1.3.

Компенсация сопротивления терморезистора (вольтметр V показывает отсутствие сигнала) достигается при условии $R_1/R_2 = R_t/R_{\text{пер}}$, с помощью переменного сопротивления $R_{\text{пер}}$. Сигнал, измеряемый вольтметром, пропорционален изменению термосопротивления $\Delta U = f(\Delta R_t)$, которое в свою очередь пропорционально ΔT . Следовательно, ΔR (или ΔU) представляет собой изменение температуры, измеренное в условных единицах, т. е. $\Delta T = \beta \cdot \Delta U$. Зависимость $\Delta U = f(\tau)$ автоматически выводится на компьютер, который пересчитывает ΔU в ΔT и выводит на экран график $\Delta T = f(\tau)$.

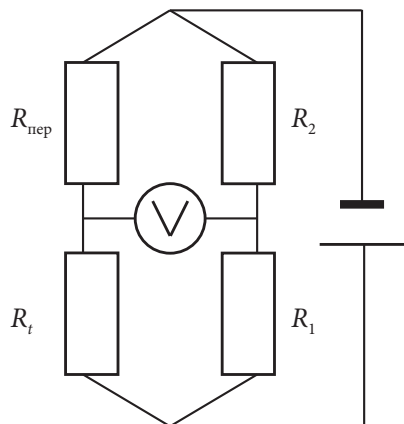


Рис. 1.3. Принципиальная электрическая схема измерения сопротивления терморезистора R_t

Определение постоянной калориметра

Постоянную калориметра можно оценить как сумму теплоемкостей составных частей, участвующих в теплообмене:

$$\bar{C}_p = g c_p + c_K = g c_p + \sum_i g_i c_i. \quad (1.9)$$

Здесь g — масса калориметрической жидкости (вода плюс соль) после проведения калориметрического опыта; c_p — удельная теплоемкость калориметрической жидкости (воды); $c_K = \sum g_i c_i$ — тепловая постоянная калориметра; g_i и c_i — массы и удельные теплоемкости материала калориметрического стакана и всех приборов, погруженных в жидкость.

Поскольку g_i и c_i точно учесть практически невозможно, постоянную калориметра определяют экспериментально. Для этого к системе подводят точно известное количество теплоты и измеряют соответствующее повышение температуры калориметра. Источником теплоты может служить процесс с известным тепловым эффектом, например, растворение хлорида калия или электрический ток, пропускаемый через нагреватель (6) (рис. 1.2).

По первому способу тепловую постоянную калориметра определяют по известному значению энтальпии ΔH_{KCl} растворения хлорида калия KCl. Для учета теплообмена и определения истинного изменения температуры весь калориметрический опыт делится на три периода (см. рис. 1.4): начальный период (выход калориметрической системы на стационарный режим); главный период (протекание изучаемого процесса); заключительный период (выход калориметрической системы на стационарный режим после скачка температуры в главном периоде).

Истинное изменение температуры ΔT во время калориметрического опыта (с учетом поправки на теплообмен) определяют графически следующим образом (см. рис. 1.4). Если в предварительном и заключительном периодах установился стационарный теплообмен, то на графике каждому из этих периодов отвечает прямая линия, наклон которой по отношению к оси абсцисс зависит от скорости теплообмена. Для нахождения изменения температуры ΔT во время главного периода в калориметрическом опыте точки a (начало) и b (конец главного периода) проектируют на ось ординат, находят середину отрезка ac и проводят линию kp параллельно оси абсцисс. Через точку p проводят вертикаль. Экстраполируют линейные участ-

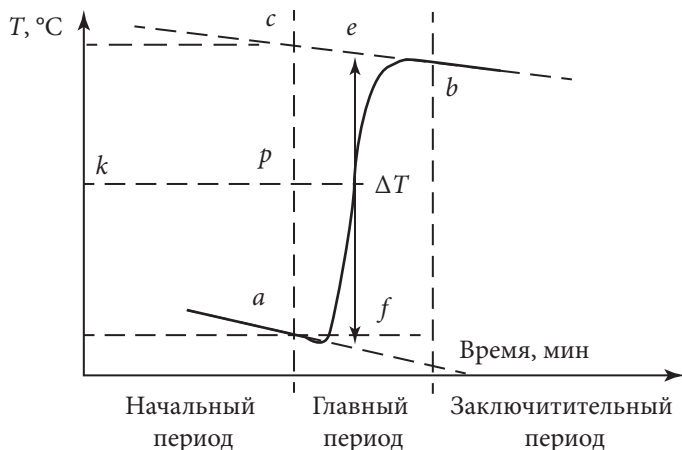


Рис. 1.4. Изменение температуры во время калориметрического опыта

ки (пунктирные линии на графике) до пересечения с вертикалью в точках *e* и *f*. Отрезок *ef* соответствует изменению температуры ΔT в калориметрическом опыте.

Из рис. 1.4 видно, что точность определения ΔT зависит от продолжительности главного периода. Поэтому для получения удовлетворительных результатов на калориметрах данного типа время главного периода не должно превышать 2–4 мин.

По известным значениям навески хлорида калия g_{KCl} и мольной интегральной теплоты растворения ΔH_{KCl}^t определяют тепловую постоянную калориметра c_K .

$$Q_p = \Delta H_{\text{KCl}}^t \frac{g_{\text{KCl}}}{M_{\text{KCl}}} = \bar{C}_p \Delta T = (gc_p + c_K) \Delta T \quad (1.10)$$

Для повышения точности определение c_K производят повторно: вводят новую навеску соли в тот же раствор или проводят опыт с новой порцией воды.

Второй способ определения тепловой постоянной калориметра заключается в том, что в калориметрическую систему вводят точно известное количество теплоты путем пропускания электрического тока через нагреватель (6) (см. рис. 1.2). В цепь нагревателя включен источник питания, амперметр для измерения силы тока I , параллельно включен вольтметр для измерения напряжения U на зажимах нагревателя. Постоянную калориметра \bar{C}_p рассчитывают из соотношения:

$$Q_k = IU\tau = I^2 R\tau = \bar{C}_p \Delta T_K, \quad (1.11)$$

где I — сила тока, А; U — напряжение, В; τ — время, секунды; ΔT_K — изменение температуры.

В настоящей работе тепловая постоянная калориметра c_K определяется по энтальпии растворения хлорида калия (см. Приложение).

Приборы и реактивы

1. Калориметрическая система (модули «Термостат» и «Универсальный контроллер» учебно-лабораторного комплекса «Химия»);
2. Теплоизолирующий вкладыш;
3. Химический стакан на 100 мл;

4. Датчик температуры;
5. Магнитная мешалка;
6. Устройство сброса образцов — 2 шт.;
7. Хлорид калия KCl , $g_1 \cong 1$ г;
8. Магний металлический Mg , $g_2 \cong 0,035$ г;
9. Раствор 1 N соляной кислоты HCl 75 мл;
10. Мерный цилиндр на 100 мл.

Порядок выполнения работы

1. Подключить датчик температуры к разъему «1» или «2» (каналы 1 и 2 контроллера соответственно) модуля «Термостат» (см. рис. 1.5).

2. Включить контроллер (тумблер включения питания расположен слева, на боковой стороне контроллера) и запустить программу управления `elsms2.exe` на персональном компьютере.

3. В появившемся окне инициализации («Добро пожаловать в УЛК») необходимо выбрать вариант работы с УЛК — «Работа с контроллером» (рис. 1.6). При правильно подсоединенных модуле и контроллере справа должны быть надписи: «Контроллер активен»

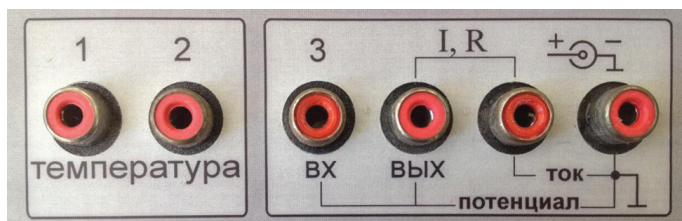


Рис. 1.5. Маркировка разъемов

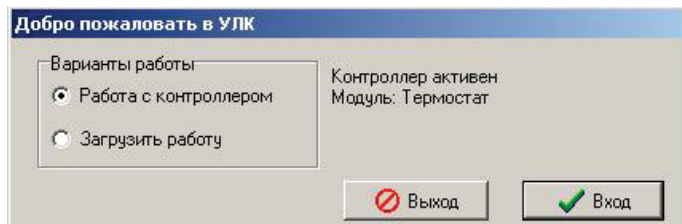


Рис. 1.6. Окно инициализации программы управления

и ниже «Модуль: Термостат». Затем необходимо войти в программу управления УЛК путем нажатия кнопки «Вход».

4. Далее попадаем в окно управления программой. Соответствие между измерительными каналами и датчиками устанавливается автоматически, необходимо лишь включить используемый в работе датчик (измерительный канал 1 или 2).

5. При проведении эксперимента измеряется температура, поэтому нужно установить в соответствующем окне интервал измерений — 10 с и число измерений — 100 (см. рис. 1.7).

6. Обеспечить перемешивание раствора соляной кислоты HCl в стакане, установив интенсивность перемешивания на требуемом уровне (рекомендуется — 3) и включив мешалку соответствующей кнопкой.

7. В ходе проведения работы необходимо провести два опыта, поэтому для каждого эксперимента необходимо указывать, например, массу навески (тогда в правом верхнем углу графика будет указана масса навески). Для этого в группе элементов «Дополнительный параметр» необходимо выбрать пункты «Использовать дополнительный параметр» и «Общий» и в поле «Значение» указать массу навески. Размерность также указывается в соответствующем поле.

8. **Определение постоянной калориметра.** Стакан, в который налито 75 мл 1 N раствора соляной кислоты, необходимо установить в калориметр и закрыть крышкой с укрепленным в ней датчиком температуры. В отверстие крышки вставить устройство сброса образцов, в которое предварительно насыпано 1 г измельченной соли KCl. Измерение начинают включением соответствующей кнопки (см. рис. 1.7). При этом появится окно состояния измерения — «Обмен данными с контроллером» (см. рис. 1.8).

9. Предварительный период опыта сводится к выходу калориметрической системы на стационарный режим. По истечении 1–2 мин равномерного хода температуры засыпают взвешенную соль KCl в калориметр.

10. Главный период. Растворение соли сопровождается скачкообразным изменением температуры.

11. Заключительный период. После полного растворения соли необходимо дождаться установления плавного и равномерного

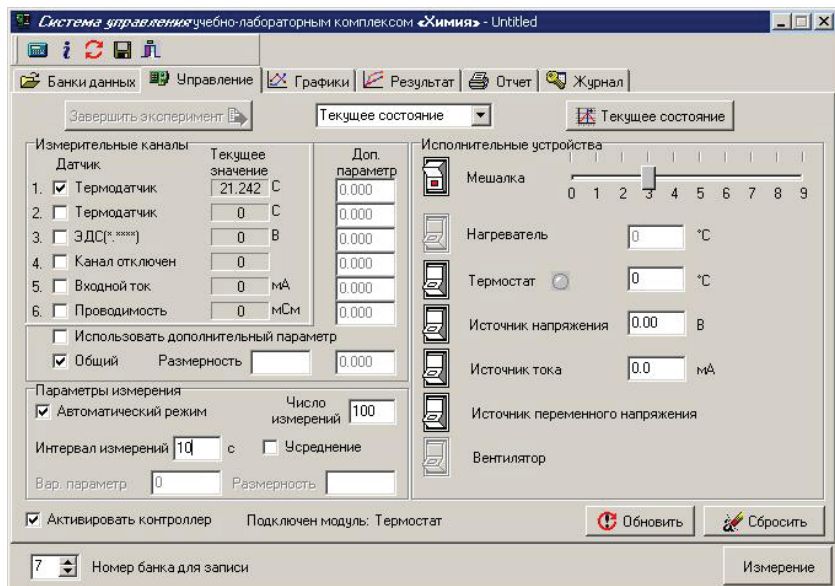


Рис. 1.7. Окно параметров эксперимента

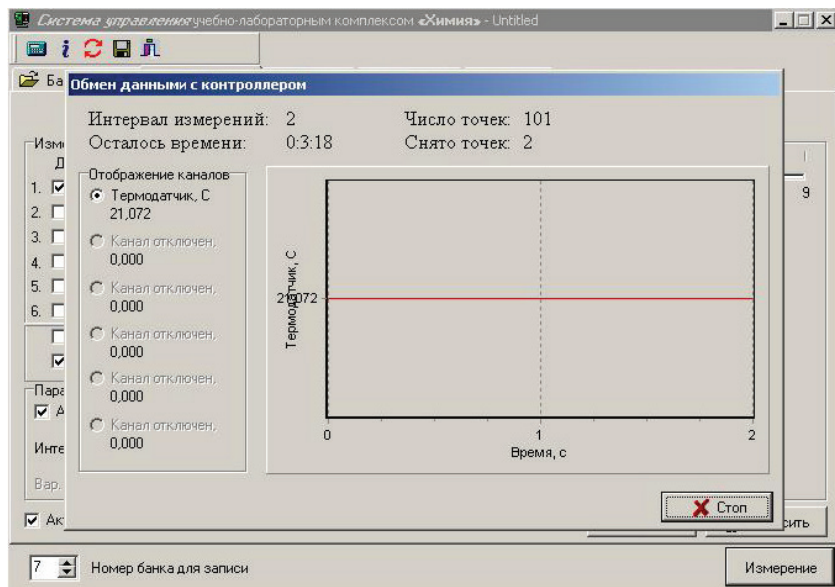


Рис. 1.8. Окно «Обмен данными с контроллером»

хода температуры в течение 2–3 мин и остановить измерение путем нажатия кнопки «Стоп» (см. рис. 1.8). При этом экспериментальные данные автоматически запоминаются. Далее необходимо нажать кнопку «Текущее состояние», после чего установка переходит в режим управления.

12. Для проведения дальнейших измерений необходимо укрепить в крышке калориметра устройство сброса образцов с навеской металлического магния (около 0,035 г) и выполнить работу согласно пп. 9–11.

Обработка результатов эксперимента

1. После проведения всех экспериментов первичные данные об изменении температуры в зависимости от времени хранятся в памяти. Для построения графиков необходимо перейти в окно «Графики» (см. рис. 1.9, 1.10). Добавление графика осуществляется нажатием кнопки [зеленый «плюс»]. В специальном окне, в котором определяется соответствие между координатами графика и данными, полученными на измерительных каналах, необходимо выбрать для оси абсцисс (X) «Время», а для оси ординат (Y) — требуемый канал (в нашем случае — «1. Термодатчик»).

Остальные графики строятся аналогично. В дальнейшем переключение между графиками осуществляется клавишами «<» и «>» в правой части управляющей палитры. Там же отображается и номер эксперимента. Величина навески отображается в правом верхнем углу графика.

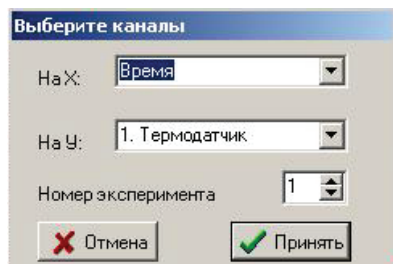


Рис. 1.9. Окно выбора соответствия между координатами графика и данными

2. Необходимые линии для определения ΔT проводят следующим образом. Нажать кнопку «Прямая линия», подвести курсор к соответствующей точке графика и, нажав один раз левую клавишу мышки, установить начальную точку прямой (см. рис. 1.11), затем провести прямую по точкам. Зафиксировать линию нужно повторным нажатием кнопки (для отмены — нажать правой клавишей мыши). Для измерения ΔT вначале убираем «галочку» в поле «Измерения на суммарный график», а затем проводим вертикальную линию до пересечения с линиями предварительного и заключительного периодов. Для этого нажимаем кнопку «Линейка», устанавливаем курсор на одной из линий и проводим вертикальную прямую. В секторе «Результат» «dY» появится значение ΔT .

Примечание. Изменить масштаб графика можно с помощью кнопок, расположенных в левом верхнем углу окна. Проведенные линии можно убрать, используя соответствующие режимы. В режиме «Прямая линия» подвести курсор к линии и нажать правую кнопку мыши.

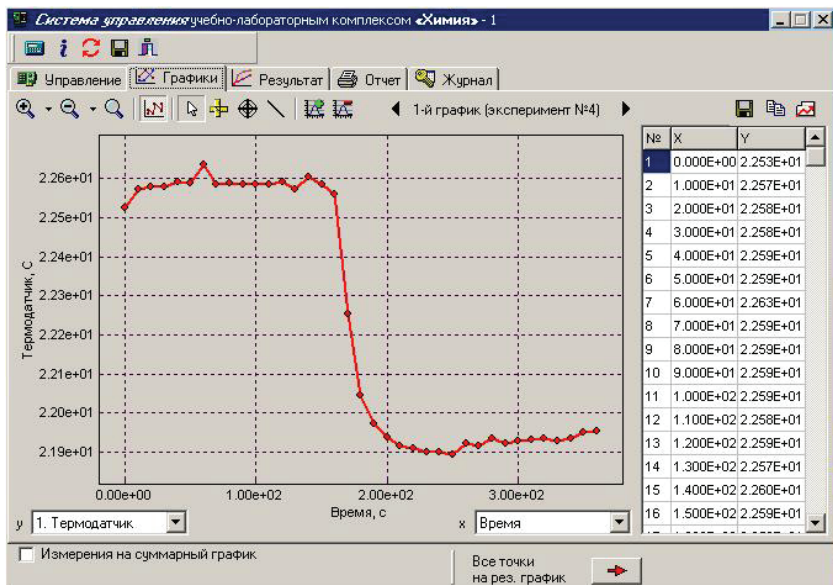


Рис. 1.10. Окно «Графики»

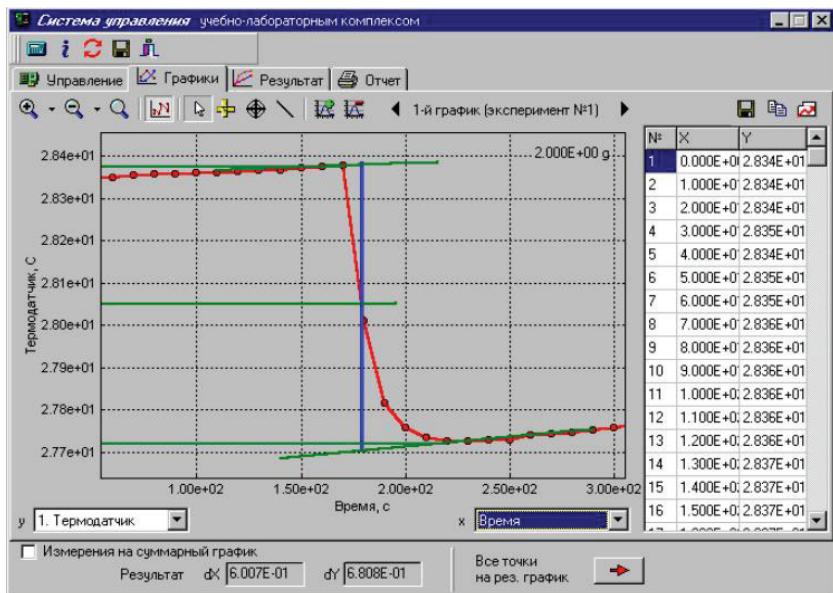




Рис. 1.11. Окно «Графики» при измерении температурного скачка

3. Полученные графики необходимо сохранить с учетом выбранного масштаба и элементов оформления (копировать таблицу в буфер , копировать график в буфер .

4. Используя измеренные величины температурных скачков ΔT , рассчитать постоянную калориметра (интегральную теплоту растворения KCl см. в Приложении) и мольную теплоту растворения магния по уравнению (1.10). Полученный результат необходимо сравнить со справочным значением и оценить относительную погрешность измерения.

Оформление результатов

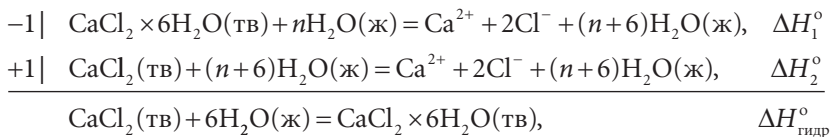
В результате лабораторной работы необходимо оформить отчет, содержащий краткое изложение теоретических основ, хода работы, полученных результатов, включая экспортированные графики, и выводов.

Лабораторная работа 2

Определение теплоты гидратации хлорида кальция CaCl_2

Цель работы: определение теплоты гидратации хлорида кальция CaCl_2 .

Количество теплоты, которое затрачивается на образование 1 моля твердого кристаллогидрата из твердой безводной соли и соответствующего количества молей воды, называют **теплотой гидратообразования**. Значение теплоты гидратообразования напрямую определить очень сложно. Эту величину находят расчетным путем по закону Гесса, по разности интегральных энтальпий растворения кристаллогидрата и безводной соли, взятых в таких количествах, чтобы полученный раствор в обоих случаях имел одинаковую концентрацию. Например:



Измерив экспериментально в калориметре ΔH_1° и ΔH_2° , можно рассчитать теплоту гидратообразования хлорида кальция:

$$\Delta H_{\text{гидр}}^\circ = \Delta H_2^\circ - \Delta H_1^\circ.$$

Приборы и реактивы

1. Калориметрическая система (модули «Термостат» и «Универсальный контроллер» учебно-лабораторного комплекса «Химия»);
2. Теплоизолирующий вкладыш;
3. Химический стакан на 100 мл;
4. Датчик температуры;
5. Магнитная мешалка;
6. Устройство сброса образцов — 3 шт.;
7. Хлорид калия KCl , $g_1 = 1$ г;
8. Безводный хлорид кальция CaCl_2 , $g_2 = 1$ г;
9. Кристаллогидрат хлорида кальция $\text{CaCl}_2 \times 6\text{H}_2\text{O}$, $g_3 = 2$ г;
10. Мерный цилиндр на 100 мл.

Порядок выполнения работы

1. В калориметрический стакан необходимо налить 75 мл дистиллированной воды. Для проведения опыта в устройство сброса образцов помещают соответствующие навески: хлорида калия KCl $g_1 \cong 1$ г, свежeproкаленного безводного хлорида кальция $CaCl_2$ $g_2 \cong 1$ г и кристаллогидрата хлорида кальция $CaCl_2 \times 6H_2O$ $g_3 \cong 2$ г.

2. Подключить датчик температуры к разъему «1» или «2» (каналы 1 и 2 контроллера соответственно) модуля «Термостат» (см. рис. 1.12).

3. Включить контроллер (тумблер включения питания расположен слева, на боковой стороне контроллера) и запустить программу управления `elsms2.exe` на персональном компьютере.

4. В появившемся окне инициализации («Добро пожаловать в УЛК») необходимо выбрать вариант работы с УЛК — «Работа с контроллером» (рис. 1.13). При правильно подсоединенных модуле и контроллере справа должны быть надписи: «Контроллер активен» и ниже «Модуль: Термостат». Затем необходимо войти в программу управления УЛК путем нажатия кнопки «Вход».

5. Далее попадаем в окно управления программой. Соответствие между измерительными каналами и датчиками устанавливается

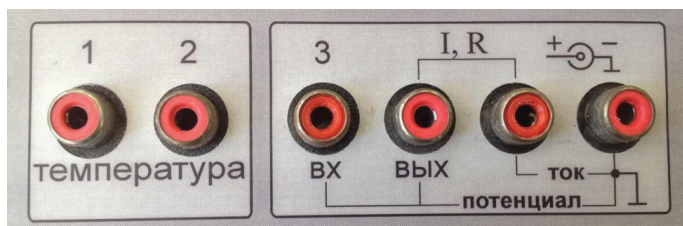


Рис. 1.12. Маркировка разъемов

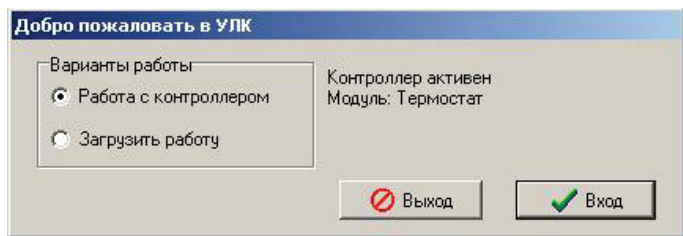


Рис. 1.13. Окно инициализации программы управления

автоматически, необходимо лишь включить используемый в работе датчик (измерительный канал 1 или 2).

6. При проведении эксперимента измеряется температура, поэтому нужно установить в соответствующем окне интервал измерений — 10 с и число измерений — 100 (рис. 1.14).

7. Обеспечить перемешивание воды в стакане, установив интенсивность перемешивания на требуемом уровне (рекомендуется — 3) и включив мешалку соответствующей кнопкой.

8. В ходе проведения работы необходимо провести три опыта, поэтому для каждого эксперимента необходимо указывать, например, массу навески (тогда в правом верхнем углу графика будет указана масса навески). Для этого в группе элементов «Дополнительный параметр» необходимо выбрать пункты «Использовать дополнительный параметр» и «Общий» и в поле «Значение» указать массу навески. Размерность также указывается в соответствующем поле.

9. **Определение постоянной калориметра.** Стакан, в который налито 75 мл дистиллированной воды, установить в калориметр

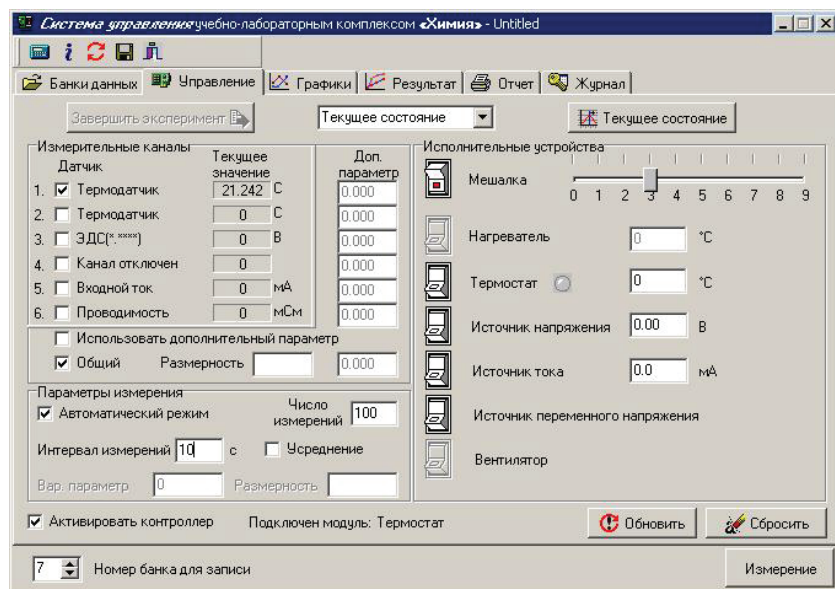


Рис. 1.14. Окно параметров эксперимента

и закрыть крышкой с укрепленным в ней датчиком температуры. В отверстие крышки вставить устройство сброса образцов, в которое предварительно насыпано 1 г измельченной соли KCl. Измерение начинают включением соответствующей кнопки. При этом появится окно состояния измерения — «Обмен данными с контроллером» (см. рис. 1.15).

10. Предварительный период опыта сводится к выходу калориметрической системы на стационарный режим. По истечении 1–2 мин равномерного хода температуры засыпают взвешенную соль KCl в калориметр.

11. Главный период. Растворение соли сопровождается скачкообразным изменением температуры.

12. Заключительный период. После полного растворения соли необходимо дождаться установления плавного и равномерного хода температуры в течение 2–3 мин и остановить измерение путем нажатия кнопки «Стоп» (см. рис. 1.15). Далее необходимо нажать

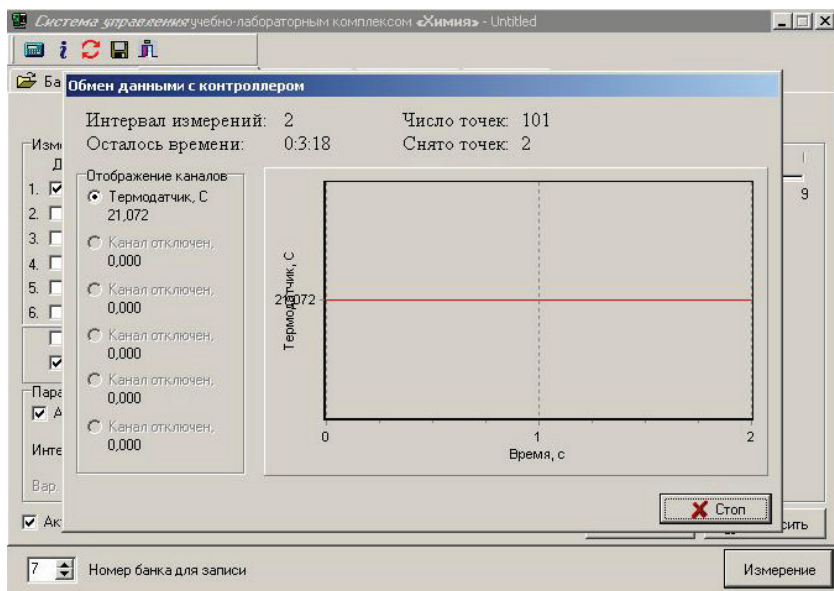


Рис. 1.15. Окно «Обмен данными с контроллером»

кнопку «Текущее состояние», после чего установка переходит в режим управления.

13. Для проведения дальнейших измерений необходимо установить пробирку с безводным хлоридом кальция CaCl_2 , а затем с водным — $\text{CaCl}_2 \times 6\text{H}_2\text{O}$ и выполнить работу согласно пп. 10–12.

14. **Обработка результатов эксперимента.** После проведения всех экспериментов первичные данные по изменению температуры в зависимости от времени хранятся в памяти. Для построения графиков необходимо перейти в окно «Графики» (см. рис. 1.16, 1.17). Добавление графика осуществляется нажатием кнопки [зеленый «плюс»]. В специальном окне, в котором определяется соответствие между координатами графика и данными

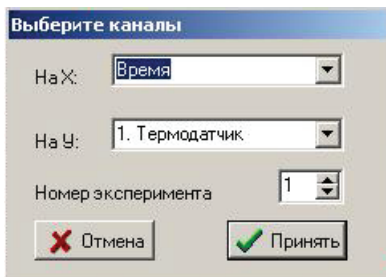


Рис. 1.16. Окно выбора соответствия между координатами графика и данными

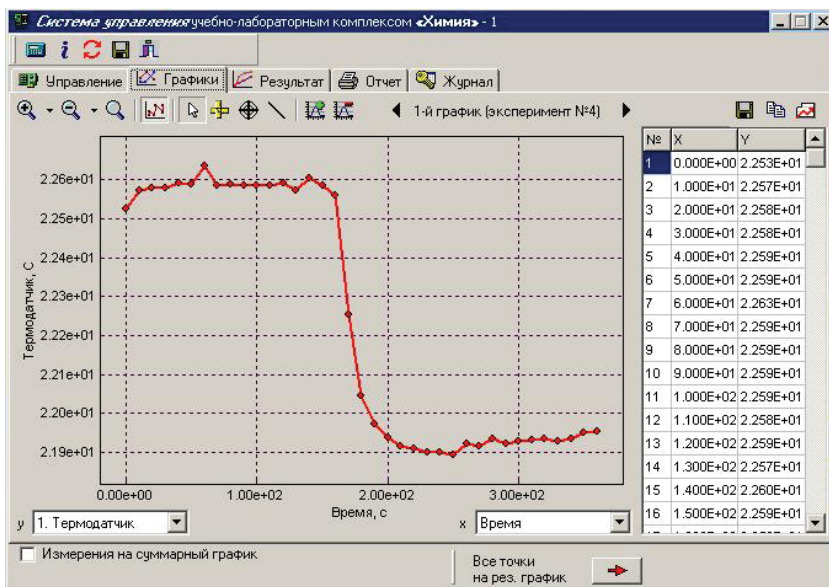


Рис. 1.17. Окно «Графики»

ми графика и данными, полученными на измерительных каналах, необходимо выбрать для оси абсцисс (X) «Время», а для оси ординат (Y) — требуемый канал (в нашем случае — «1. Термодатчик»).

Остальные графики строятся аналогично. В дальнейшем переключение между графиками осуществляется клавишами «<» и «>» в правой части управляющей палитры. Там же отображается и номер эксперимента. Величина навески отображается в правом верхнем углу графика.

15. Необходимые линии для определения ΔT проводят следующим образом. Нажать кнопку «Прямая линия», подвести курсор к соответствующей точке графика и, нажав один раз левую клавишу мышки, установить начальную точку прямой (см. рис. 1.18), затем провести прямую по точкам. Зафиксировать линию нужно повторным нажатием кнопки (для отмены — нажать правой клавишей мыши). Для измерения ΔT вначале убираем «галочку» в поле «Измерения на суммарный график», а затем проводим вертикальную линию до пересечения с линиями предварительного и заключительного

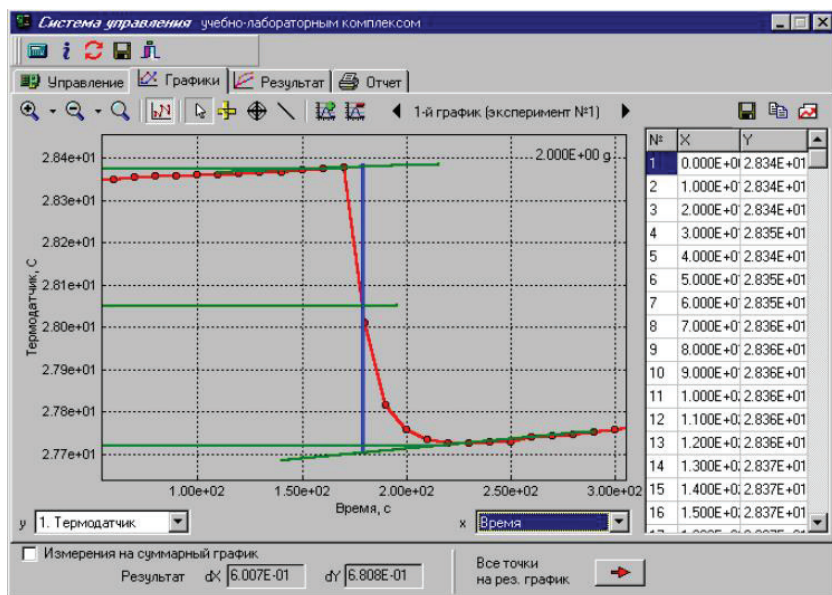




Рис. 1.18. Окно «Графики» при измерении температурного скачка

ного периодов. Для этого нажимаем кнопку «Линейка», устанавливаем курсор на одной из линий и проводим вертикальную прямую. В секторе «Результат» «dY» появится значение ΔT .

Примечание. Изменить масштаб графика можно с помощью кнопок, расположенных в левом верхнем углу окна. Проведенные линии можно убрать, используя соответствующие режимы. В режиме «Прямая линия» подвести курсор к линии и нажать правую кнопку мыши.

16. Полученные графики необходимо сохранить с учетом выбранного масштаба и элементов оформления (копировать таблицу в буфер , копировать график в буфер ). Используя измеренные величины температурных скачков ΔT , рассчитать постоянную калориметра и мольные энтальпии растворения кристаллогидрата ΔH_1° и безводной соли ΔH_2° в воде по уравнению (1.10). По закону Гесса рассчитывают теплоту гидратообразования CaCl_2 $\Delta H_{\text{гидр}}^\circ = \Delta H_2^\circ - \Delta H_1^\circ$. Полученный результат необходимо сравнить со справочным.

Оформление результатов

В результате лабораторной работы необходимо оформить отчет, содержащий краткое изложение теоретических основ, хода работы, полученных результатов, включая экспортированные графики, и выводов.

2. ТЕРМОДИНАМИКА ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДОВ

Краткая теория

Условием равновесия гетерогенной системы по i -му компоненту является равенство химических потенциалов этого компонента в фазах (например, α и β):

$$\mu_i^\beta = \mu_i^\alpha. \quad (2.1)$$

При изменении внешних параметров (T или P) на *бесконечно малую величину* равенство (2.1) переносится и на полные *дифференциалы*:

$$d\mu_i^\beta = d\mu_i^\alpha. \quad (2.2)$$

Согласно уравнению (2.2), условие самопроизвольного перехода i -го компонента из фазы α в фазу β выражается соотношениями

$$d\mu_i^\beta - d\mu_i^\alpha < 0; \quad d\mu_i^\beta < d\mu_i^\alpha. \quad (2.3)$$

К таким переходам можно отнести плавление, испарение, возгонку и переход твердого тела из одной кристаллической модификации в другую. Рассмотрим закономерности, связанные с превращением одной фазы чистого вещества в другую. Давление и температура влияют на состояния равновесия вещества в разных фазах. Взаимосвязь давления и температуры рассматриваемых фазовых переходов («фазовый переход 1-го рода») нетрудно определить.

Запишем выражения для химических потенциалов вещества в сосуществующих фазах:

$$\begin{aligned}d\mu^\alpha &= -\bar{S}_\alpha dT + \bar{V}_\alpha dP, \\d\mu^\beta &= -\bar{S}_\beta dT + \bar{V}_\beta dP.\end{aligned}\tag{2.4}$$

В состоянии равновесия химические потенциалы вещества в разных фазах должны быть равны, следовательно:

$$-\bar{S}_\alpha dT + \bar{V}_\alpha dP = -\bar{S}_\beta dT + \bar{V}_\beta dP.\tag{2.5}$$

Отсюда следует:

$$\left(\frac{dP}{dT}\right) = \frac{\bar{S}_\beta - \bar{S}_\alpha}{\bar{V}_\beta - \bar{V}_\alpha} = \frac{\Delta S_{\text{ф.п.}}}{\Delta V_{\text{ф.п.}}}.\tag{2.6}$$

Здесь $\Delta S_{\text{ф.п.}}$ и $\Delta V_{\text{ф.п.}}$ — изменения мольных величин энтропии и объема при переходе $\alpha \rightarrow \beta$.

Это важное термодинамическое выражение, известное в литературе как *уравнение Клаузиуса-Клапейрона*, точно и применимо к любому фазовому переходу первого рода. Для обратимых изотермических фазовых переходов, согласно второму началу термодинамики, справедливо равенство $\Delta S_{\text{ф.п.}} = \Delta H_{\text{ф.п.}}/T$, где $\Delta H_{\text{ф.п.}}$ — теплота фазового перехода, T — температура фазового перехода. При подстановке этого равенства в уравнение (2.6) можно получить уравнение фазовых переходов в другом виде:

$$\left(\frac{dP}{dT}\right) = \frac{\Delta H_{\text{ф.п.}}}{T \Delta V_{\text{ф.п.}}}.\tag{2.7}$$

Для процессов испарения и конденсации, пренебрегая объемом конденсированных фаз по сравнению с объемом газа, можно записать $\Delta V_{\text{ф.п.}} \approx V_{\text{газ}} = RT/P$, следовательно, для этих процессов уравнение (2.7) принимает вид:

$$\left(\frac{dP}{P \cdot dT}\right) = \left(\frac{d \ln P}{dT}\right) = \frac{\Delta H_{\text{ф.п.}}}{RT^2}.\tag{2.8}$$

После интегрирования получаем зависимость равновесного давления пара над жидкостью или твердой фазой:

$$\ln P = -\frac{\Delta H_{\text{ф.п.}}}{RT} + A \quad \text{или} \quad \lg P = -\frac{\Delta H_{\text{ф.п.}}}{2,3 \times RT} + A. \quad (2.9)$$

Равновесное состояние однокомпонентной системы в виде температурной зависимости упругости пара может быть представлено как аналитически (уравнение (2.6), (2.7) или (2.9)), так и графически в виде диаграмм состояния.

На рис. 2.1, а приведена диаграмма состояния воды H_2O в области средних давлений. Моновариантная линия «жидкость — газ» отражает давление пара при любой температуре. Граница раздела «твердое вещество — жидкость» показывает, как точка замерзания (плавления) зависит от температуры. Как видно из диаграммы, чтобы вызвать значительные изменения температуры плавления, необходимы очень большие изменения давления. Заметим, что для воды эта линия имеет отрицательный (аномальный) наклон $dP/dT = \Delta S_{\text{ф.п.}}/\Delta V_{\text{ф.п.}} < 0$, а это значит, что точка замерзания понижается с повышением давления. Причина в том, что лед при плавлении сжимается, так что ΔV принимает отрицательные значения.

На рис. 2.1, б представлена фазовая диаграмма для двуокиси углерода CO_2 . В данном случае фазовая линия «твердое вещество —

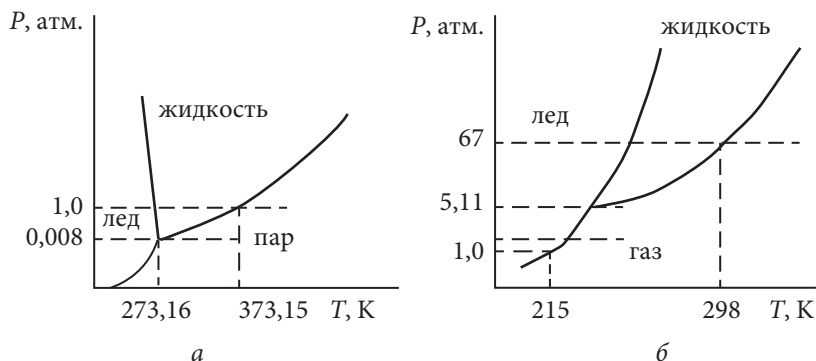


Рис. 2.1. Диаграммы состояния:
а — воды и б — двуокиси углерода CO_2

жидкость» имеет положительный наклон, т. е. температура замерзания повышается с ростом давления. Отметим также, что нонвариантная точка лежит при $p = 5,11$ атм. Это значит, что твердая двуокись углерода на воздухе при обычном давлении $p = 1$ атм не плавится, а сублимирует. Баллоны с двуокисью углерода обычно содержат жидкость; при комнатной температуре давление пара этой жидкости составляет 67 атм.

Из тангенсов угла наклона логарифмических зависимостей упругости пара от обратной температуры вычисляют энтальпии фазовых переходов:

$$\Delta H_{\text{конд.}} = -2,3 \times R \times \text{tg}\alpha. \quad (2.10)$$

Экспериментальные способы измерений давления пара зависят от того, насколько летучим является исследуемое вещество. Для малолетучих веществ часто пользуются методом увлечения потоком, заключающимся в том, что над поверхностью жидкости медленно пропускают сухой газ, например, воздух, который, проходя над исследуемым веществом, насыщается его парами. Увлеченные газом пары улавливают подходящим способом (пары воды, например, хлоридом кальция), а по объему пропущенного газа и массе уловленного пара вычисляют давление пара по уравнению Менделеева — Клапейрона. Для летучих веществ применяют статический способ, который состоит в измерении манометром давления пара над жидкостью в замкнутом пространстве, откуда предварительно удалены посторонние газы и пары.

К веществам средней летучести применяют динамический метод, основанный на том, что давление насыщенного пара при температуре кипения равно внешнему давлению. Зависимость между P и T получают, доводя жидкость до кипения при различных внешних давлениях и определяя температуры кипения. В этом случае независимой переменной, устанавливаемой по желанию экспериментатора, является внешнее давление, а зависимой — температура кипения, устанавливающаяся без вмешательства экспериментатора.

Лабораторная работа 3

Определение теплоты испарения жидкости динамическим методом

Цель работы: определение теплоты испарения ацетона динамическим методом.

Аппаратура. Установка по определению упругости пара жидкостей динамическим методом представлена на рис. 2.2. Основными деталями установки являются: кипяtilная камера с встроенным дефлегматором и термометром, нагреватель, водяной холодильник, манометр или датчик абсолютного давления и ручной вакуумный насос.

Кроме этого, в систему включают маностат, который представляет собой добавочную емкость и позволяет предотвращать резкие

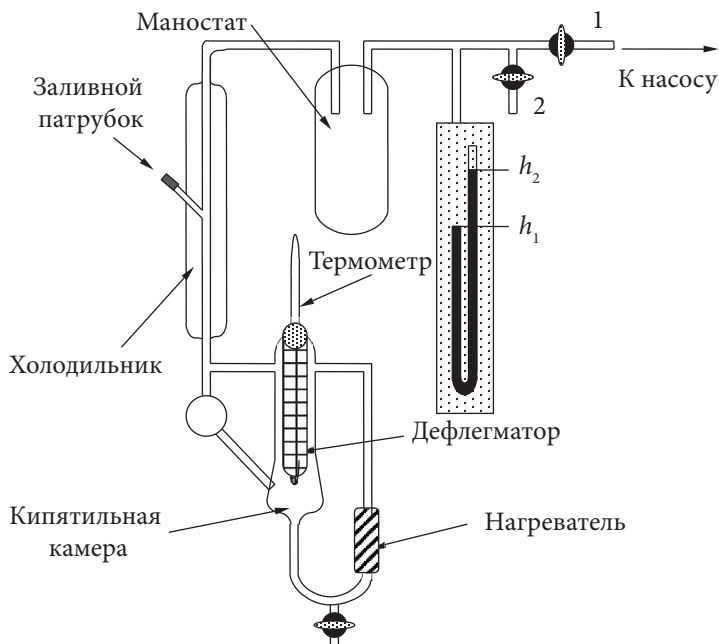


Рис. 2.2. Установка по определению упругости пара динамическим методом

изменения давления при наполнении вакуумированной системы воздухом через кран (2).

Показания с датчика абсолютного давления снимаются с помощью цифрового вольтметра В7-38. Регистрируемое напряжение связано с давлением внутри системы следующим соотношением:

$$P(\text{кПа}) = 50 \cdot U(\text{В}) + \Delta P, \quad (2.11)$$

где ΔP — поправка на нулевое значение датчика, определяемая разницей показаний барометра и сенсора при открытой системе.

Приборы и реактивы

1. Испарительная система (кипятильник, нагреватель, дефлегматор, холодильник);
2. Маностат;
3. Термометр;
4. Датчик абсолютного давления, цифровой вольтметр В7-38;
5. Нагреватель и автотрансформатор со встроенным вольтметром / электрическая плитка;
6. Вакуумный ручной насос;
7. Ацетон.

Порядок выполнения работы

В кипятильную камеру (см. рис. 2.2) через патрубков наливают исследуемую жидкость таким образом, чтобы ее высота приблизительно равнялась диаметру сосуда.

Систему откачивают с помощью ручного вакуумного насоса. Первоначальную откачку системы нужно производить до давления, превосходящего на 20–30 мм рт. ст. давление, при котором исследуемая жидкость кипит при комнатной температуре (например, для ацетона при комнатной температуре до давления 300–330 мм рт. ст.).

Проверяют герметичность системы. Она считается достаточной, если за 5–10 мин давление внутри системы повысится не более чем на 1–2 мм рт. ст. Включают нагреватель и ожидают равномерной циркуляции исследуемой жидкости в приборе. Когда подъем ртути в термометре прекратится, что указывает на кипение жидкости, записывают показания датчика абсолютного давления и термо-

метра. Затем **осторожно** открывают кран (2), сообщающий прибор с атмосферой, и выпускают воздух так, чтобы давление увеличилось на 15–20 мм рт. ст. При этом температура повышается до некоторой новой точки кипения, отвечающей уже другому давлению. Таким образом, давление в приборе постепенно доводят до атмосферного, делая 10–15 промежуточных измерений давления и температуры.

Обработка результатов эксперимента

Получаемые экспериментальные результаты заносят в табл. 2.1 и представляют графически в координатах $P - T$ и $\log\left(\frac{P}{760}\right) - \left(\frac{1}{T}\right)$. Определяют коэффициенты a и b в уравнении $\log\left(\frac{P}{760}\right) = a - \left(\frac{b}{T}\right)$. Рассчитывают теплоту испарения жидкости.

Таблица 2.1

Представление экспериментальных данных

№	$T, ^\circ\text{C}$	T, K	$\frac{1}{T}, \text{K}^{-1}$	$U, \text{В}$	$P,$ мм. рт. ст.	$\log\left(\frac{P}{760}\right)$
1						
2						
3						

Математическую обработку полученных данных по линейной регрессии $\log\left(\frac{P}{760}\right) - \frac{1}{T}$ (см. уравнение (2.9)) проводят методом наименьших квадратов. По сути, метод сводится к следующему: по данной выборке n найти уравнение приближенной регрессии и оценить допускаемую при этом ошибку. Наилучшее уравнение дает та функция, для которой сумма квадратов разности между опытным и теоретическим значениями минимальна:

$$\phi = \sum_{i=1}^n [y_i - f(x_i)]^2 \rightarrow \min, \quad (2.12)$$

где y_i — экспериментальное значение ординаты при данном значении параметра x_i (абсциссы); $f(x_i) = \bar{y}_i = a + bx_i$ — корреляционная

линейная функция. Необходимым условием минимума функции является выполнение условий

$$\frac{\partial \phi}{\partial a} = 0 \text{ и } \frac{\partial \phi}{\partial b} = 0.$$

Коэффициенты a и b в данном случае определяются соотношениями:

$$a = \frac{\sum_{i=1}^n y_i \sum_{i=1}^n x_i^2 - \sum_{i=1}^n x_i \sum_{i=1}^n x_i y_i}{n \sum_{i=1}^n x_i^2 - \left(\sum_{i=1}^n x_i \right)^2};$$
$$b = \frac{n \sum_{i=1}^n x_i y_i - \sum_{i=1}^n x_i \sum_{i=1}^n y_i}{n \sum_{i=1}^n x_i^2 - \left(\sum_{i=1}^n x_i \right)^2}.$$

Корреляционный анализ удобно проводить на персональном компьютере с помощью прикладных программ (Excel, Origin, Mathcad, Maple и др.).

Оформление результатов

В результате лабораторной работы необходимо оформить отчет, содержащий краткое изложение теоретических основ, хода работы, полученных результатов, включая экспортированные графики, и выводов.

3. ГЕТЕРОГЕННОЕ ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ

Краткая теория

Рассмотрим термодинамическую систему, в которой протекает некоторая обобщенная химическая реакция

$$\nu_1 A_1 + \nu_2 A_2 = \nu_3 A_3 + \nu_4 A_4, \quad (3.1)$$

где ν_i — стехиометрический коэффициент, A_i — реагент.

Полный дифференциал функции Гиббса для этой системы запишется как

$$dG \leq -SdT + VdP + \sum_i (\nu_i \mu_i) dn_i. \quad (3.2)$$

В состоянии равновесия при постоянных температуре и давлении $(dG)_{T,P} = 0$, следовательно,

$$\sum_i (\nu_i \mu_i) dn_i = 0. \quad (3.3)$$

В состоянии динамического равновесия dn_i не может быть равно нулю, следовательно,

$$\sum_i \nu_i \mu_i = 0. \quad (3.4)$$

Соотношение (3.4) является *условием химического равновесия реакции*. Из него можно получить очень важный для химии

закон действия масс. Если реакция (3.1) гомогенная, например, все реагенты — газообразные вещества, то с учетом значений химических потенциалов каждого компонента реакции можно записать:

$$\begin{aligned} v_4\mu_4 + v_3\mu_3 - v_1\mu_1 - v_2\mu_2 &= 0, \\ v_4\mu_4^\circ + RT \ln\left(\frac{P_4}{P^\circ}\right) + v_3\mu_3^\circ + RT \ln\left(\frac{P_3}{P^\circ}\right) - \\ - v_1\mu_1^\circ - RT \ln\left(\frac{P_1}{P^\circ}\right) - v_2\mu_2^\circ - RT \ln\left(\frac{P_2}{P^\circ}\right) &= 0. \end{aligned} \quad (3.5)$$

После группировки членов, зависящих только от температуры и зависящих только от содержания реагентов, получаем:

$$\sum_i v_i \mu_i^\circ + RT \ln \left[\frac{\left(\frac{P_4}{P^\circ}\right)^{v_4} \left(\frac{P_3}{P^\circ}\right)^{v_3}}{\left(\frac{P_1}{P^\circ}\right)^{v_1} \left(\frac{P_2}{P^\circ}\right)^{v_2}} \right] = 0. \quad (3.6)$$

Это соотношение можно записать компактнее, если учесть, что стандартное давление $P^\circ = 1$ атм, а $\sum_i v_i \mu_i^\circ = \Delta G^\circ$:

$$\Delta G_T^\circ + RT \ln \left[\frac{(P_4)^{v_4} (P_3)^{v_3}}{(P_1)^{v_1} (P_2)^{v_2}} \right] = 0. \quad (3.7)$$

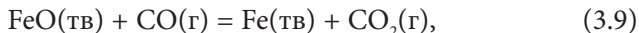
Из уравнения (3.7) следует, что в состоянии равновесия при постоянной температуре выражение в квадратных скобках будет являться константой, обозначаемой K_p и называемой *константой равновесия химической реакции*:

$$K_p = \frac{(P_4)^{v_4} (P_3)^{v_3}}{(P_1)^{v_1} (P_2)^{v_2}}. \quad (3.8)$$

Выражение (3.8) является законом действующих масс.

Закон действия масс применим и к системам, в которых протекают реакции с участием твердых реагентов, так называемые гетерогенные реакции. В качестве примера можно привести следующие реакции:

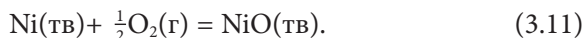
— восстановление оксида железа (+2):



— разложение карбоната кальция:



— окисление никеля:



Согласно термодинамическому условию равновесия (3.4), например, для реакции окисления никеля, можно записать:

$$\sum_i \nu_i \mu_i = \mu_{\text{NiO}} - \mu_{\text{Ni}} - \frac{1}{2} \mu_{\text{O}_2} = 0. \quad (3.12)$$

Для газообразного реагента (кислорода) $\mu_{\text{O}_2} = \mu_{\text{O}_2}^\circ + RT \ln P_{\text{O}_2}$, для твердого — $\mu_i = \mu_i^\circ$, так как химический потенциал твердой фазы зависит только от температуры и не зависит от его содержания (давления). С учетом этого уравнение (3.12) преобразуется к виду:

$$\begin{aligned} \mu_{\text{NiO}}^\circ - \mu_{\text{Ni}}^\circ - \frac{1}{2} \mu_{\text{O}_2}^\circ - \frac{RT}{2} \ln P_{\text{O}_2} &= 0, \\ \Delta G_T^\circ &= -RT \ln \left[P_{\text{O}_2}^{-\frac{1}{2}} \right] = -RT \ln K_P. \end{aligned} \quad (3.13)$$

Следовательно, константы равновесия реакций (3.9), (3.10) и (3.11) запишутся, соответственно:

$$K_{3.9} = \frac{P_{\text{CO}_2}}{P_{\text{CO}}}, \quad K_{3.10} = P_{\text{CO}_2} \quad \text{и} \quad K_{3.11} = \left(P_{\text{O}_2} \right)^{-\frac{1}{2}}. \quad (3.14)$$

Таким образом, выражение закона действующих масс для гетерогенных химических реакций остается таким же, как и для гомогенных, но только парциальные давления (или концентрации) твердых фаз не входят в уравнения констант равновесия.

Константа равновесия конкретной реакции (K_p и K_c) зависит только от температуры. Влияние температуры на константу равновесия можно получить непосредственно из связи стандартного изобарного потенциала с константой равновесия реакции (3.7):

$$\ln K_p = -\frac{\Delta G^\circ}{RT} = \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{RT}. \quad (3.15)$$

Умножение левой и правой частей уравнения (3.15) на температуру дает уравнение (3.16):

$$T \ln K_p = -\frac{\Delta G^\circ}{R} = \frac{T \Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{R}. \quad (3.16)$$

Из соотношений (3.15) и (3.16) можно оценить стандартные энтальпию и энтропию химической реакции

$$\Delta H^\circ = -R \left(\frac{\partial \ln K_p}{\partial \left(\frac{1}{T} \right)} \right); \quad (3.17)$$

$$\Delta S^\circ = R \left(\frac{\partial (T \ln K_p)}{\partial T} \right). \quad (3.18)$$

Лабораторная работа 4 **Определение константы равновесия и расчет основных термодинамических величин реакции разложения карбамата аммония**

Цель работы: определение константы равновесия и расчет основных термодинамических величин реакций разложения карбамата аммония.

Аппаратура. Схема установки для измерения давления диссоциации карбамата аммония представлена на рис. 3.1. Основными узлами установки являются: стеклянный изотенископ (1), регулируемый водяной термостат (2) с термометром (3), манометр (4)

или электронный датчик давления, маностат (5), вакуумный кран (6) и кран напуска воздуха (7), ручной вакуумный насос (8).

Изотенископ состоит из реакционного сосуда (9), соединенного с жидкостным дифференциальным манометром (10). В качестве манометрической жидкости в манометре (10) используется дибутилфталат, имеющий в диапазоне температур 25–50 °С пренебрежимо малое давление пара.

Манометр (4) в системе является закрытым и уровень ртути в нем показывает давление внутри прибора. Отсчет по термометру производят с точностью до 0,1 °С, а по манометру — с точностью до 0,5 мм Hg.

В реакционный сосуд помещено некоторое количество исследуемого карбамата аммония, который диссоциирует на CO_2 и NH_3 в соответствии с уравнением реакции (3.19). В равновесии давление над такой системой при постоянной температуре будет постоянным и равным давлению диссоциации карбамата аммония при данной температуре.

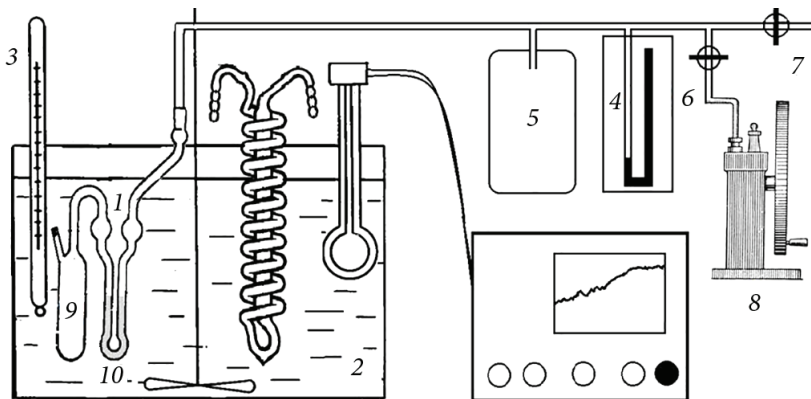
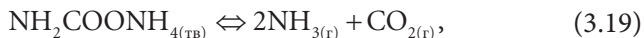


Рис. 3.1. Установка для определения упругости диссоциации карбамата аммония: 1 — стеклянный изотенископ; 2 — регулируемый водяной термостат; 3 — термометр; 4 — манометр или электронный датчик давления; 5 — маностат; 6 — вакуумный кран; 7 — кран напуска воздуха; 8 — ручной вакуумный насос; 9 — реакционный сосуд; 10 — жидкостный дифференциальный манометр



$$K_p = P_{\text{NH}_3}^2 \cdot P_{\text{CO}_2} = \frac{4}{27} P_{\text{общ}}^3,$$

где $P_{\text{общ}}$ — общее давление продуктов диссоциации карбамата аммония, которое очевидным образом связано с парциальными давлениями NH_3 и CO_2 в отдельности:

$$P_{\text{NH}_3} = \frac{2}{3} \cdot P_{\text{общ}} = 2P_{\text{CO}_2}. \quad (3.20)$$

Как видно из рис. 3.1, вся экспериментальная установка делится дифференциальным манометром (10) на две неравные части: реакционный сосуд (9), подключенный к одному колену манометра (10), и систему измерения и напуска газа, подключенную ко второму колену. Принцип действия изотенископа основан на уравнивании давлений в реакционном сосуде (9) и в системе измерения и напуска. При этом жидкостный манометр (10) выступает в качестве нуль-инструмента, т. е. показывает наличие или отсутствие разницы давлений между двумя частями экспериментальной установки. В момент равенства давлений (т. е. уровень жидкости в обоих коленях манометра (10) одинаков) манометр (4) показывает давление, равное установившемуся в реакционном сосуде (9), т. е. давлению диссоциации карбамата аммония.

Показания с датчика абсолютного давления снимаются с помощью цифрового вольтметра В7-38. Регистрируемое напряжение связано с давлением внутри системы следующим соотношением:

$$P(\text{кПа}) = 50 \cdot U(\text{В}) + \Delta P, \quad (3.21)$$

где ΔP — поправка на нулевое значение датчика, определяемая разницей показаний барометра и сенсора при открытой системе.

Приборы и реактивы

1. Изотенископ;
2. Маностат;
3. Термометр;

4. Ртутный манометр / датчик абсолютного давления, цифровой вольтметр В7-38;
5. Регулируемый водяной термостат;
6. Вакуумный ручной насос;
7. Карбамат аммония;
8. Дибутилфталат.

Порядок выполнения работы

Вначале через боковой отросток в реакционный сосуд изотенископа загружают около 0,5 г карбамата аммония, после чего отверстие закрывают шлифованной пробкой с небольшим количеством вакуумной смазки, нанесенной на шлиф. Затем наливают манометрическую жидкость в дифференциальный манометр. Заправленный таким образом изотенископ подсоединяют к измерительной системе через вакуумный шланг. Далее откачивают вакуумным насосом воздух из системы до остаточного давления 10–20 мм Hg. Затем выжидают 10 мин и откачивают еще раз. После этого необходимо выровнять разницу давлений в двух частях прибора, т. е. путем **осторожного** и **аккуратного** открывания крана впуска воздуха добиться одинакового уровня манометрической жидкости в обоих коленах дифференциального манометра. Затем помещают изотенископ целиком в водяной термостат, находящийся при 25 °С, и, наблюдая за уровнями жидкости в коленах изотенископа и периодически осторожно уравнивая их, дожидаются установления неизменного во времени равновесного давления продуктов диссоциации над карбаматом аммония. После этого записывают показания ртутного манометра или электронного датчика давления и температуру по термометру, погруженному в термостат в непосредственной близости от реакционного сосуда изотенископа. Затем повышают температуру в термостате на 5 °С и, непрерывно наблюдая в процессе разогрева за положением манометрической жидкости в коленах дифференциального манометра и осторожно уравнивая давление по мере необходимости, выполняют следующее измерение.

Таким образом, поэтапно повышая температуру на 5 °С, проводят измерения в диапазоне температур 25–50 °С. После окончания эксперимента термостат охлаждают до 25 °С,

непрерывно контролируя в процессе охлаждения положение уровней манометрической жидкости в коленях дифференциального манометра и осторожно выравнивая давление по мере необходимости.

Обработка результатов эксперимента

По результатам эксперимента рассчитывают константу равновесия реакции диссоциации карбамата аммония по уравнению (3.20). Полученные данные оформляют в виде табл. 3.1 и представляют графически в координатах $\lg K_p - 1/T$ и $T \lg K_p - T$.

Таблица 3.1

Результаты эксперимента								
№	$t, ^\circ\text{C}$	T, K	$\frac{1}{T}, \text{K}^{-1}$	$U, \text{В}$	$P_{\text{общ}}, \text{мм Hg}$	K_p	$\log(K_p)$	$T \cdot \log(K_p)$

Графические зависимости $\lg(K_p) - 1/T$ и $T \cdot \lg(K_p) - T$ обрабатывают по линейной регрессии (см. уравнения (3.15) и (3.16)) методом наименьших квадратов и по коэффициентам полученных уравнений определяют стандартные изменения энтальпии ΔH° , энтропии ΔS° реакции диссоциации и их стандартные ошибки ($\pm \Delta H^\circ$ и $\pm \Delta S^\circ$).

По сути, метод сводится к следующему: по данной выборке n найти уравнение приближенной регрессии и оценить допускаемую при этом ошибку. Наилучшее уравнение дает та функция, для которой сумма квадратов разности между опытным и теоретическим значениями минимальна:

$$\phi = \sum_{i=1}^n [y_i - f(x_i)]^2 \rightarrow \min, \quad (3.22)$$

где y_i — экспериментальное значение ординаты при данном значении параметра x_i (абсциссы); $f(x_i) = \bar{y}_i = a + bx_i$ — корреляционная линейная функция. Необходимым условием минимума функции является выполнение условий

$$\frac{\partial \phi}{\partial a} = 0 \quad \text{и} \quad \frac{\partial \phi}{\partial b} = 0.$$

Коэффициенты a и b в данном случае определяются соотношениями:

$$a = \frac{\sum_{i=1}^n y_i \sum_{i=1}^n x_i^2 - \sum_{i=1}^n x_i \sum_{i=1}^n x_i y_i}{n \sum_{i=1}^n x_i^2 - \left(\sum_{i=1}^n x_i \right)^2};$$

$$b = \frac{n \sum_{i=1}^n x_i y_i - \sum_{i=1}^n x_i \sum_{i=1}^n y_i}{n \sum_{i=1}^n x_i^2 - \left(\sum_{i=1}^n x_i \right)^2}.$$

Корреляционный анализ удобно проводить на персональном компьютере с помощью прикладных программ (Excel, Origin, Mathcad, Maple и др.). Полученные в ходе эксперимента результаты сравнивают со справочными значениями.

Оформление результатов

В результате лабораторной работы необходимо оформить отчет, содержащий краткое изложение теоретических основ, хода работы, полученных результатов, включая экспортированные графики, и выводов.

4. ДИАГРАММЫ СОСТОЯНИЯ ДВУХКОМПОНЕНТНЫХ СИСТЕМ

Краткая теория

В двухкомпонентной системе, согласно правилу фаз Гиббса

$$f = k - \Phi + 2, \quad (4.1)$$

где k — число компонентов и Φ — число фаз.

В равновесии может одновременно находиться не более четырех фаз — неонвариантная система ($f = 0$). Максимальное число степеней свободы (при $\Phi = 1$) равно трем, т. е. не нарушая фазового соотношения в такой системе в определенных пределах, можно изменять три параметра состояния (давление, температуру и состав). Поэтому для полного описания диаграмм состояния двухкомпонентных систем необходимо использовать пространственную систему координат, что не всегда удобно. Чаще всего один из параметров (давление или температура) фиксируется, и диаграмму состояния представляют на плоскости.

Наибольшее распространение получили *диаграммы плавкости*, передающие зависимость температур равновесия твердых и жидких фаз (т. е. температур плавления), а также температур сосуществования твердых фаз от состава системы. Вид диаграмм состояния зависит от природы веществ. Диаграммы состояния, компоненты которых неограниченно растворяются друг в друге как в жидком, так и в твердом состояниях, аналогичны диаграммам состояния бинарных жидких растворов, при этом области жидкого расплава

первых диаграмм отвечает область пара вторых, а области твердых сплавов первых — области жидкости вторых, и т. д.

Наиболее простыми являются диаграммы состояния, составляющие компоненты которых неограниченно растворимы друг в друге в жидком состоянии и совершенно не растворяются в твердом (рис. 4.1, а), так называемые *диаграммы состояния эвтектического типа*. Диаграмма несколько усложняется, когда компоненты, неограниченно растворяющиеся в жидком состоянии, частично растворяются друг в друге в твердом состоянии (рис. 4.1, б).

Существенно изменяется характер диаграмм, если компоненты химически взаимодействуют друг с другом; в этом случае получают диаграммы двух видов: один из них соответствует образованию химических соединений, устойчивых до температуры плавления (конгруэнтно плавящееся химическое соединение), другой — образованию соединений, разлагающихся ниже температур плавления (инконгруэнтно плавящееся химическое соединение) (см. рис. 4.2).

Диаграммы состояния сплавов строятся на основании опытных данных. Для получения этих данных чаще всего используется метод термического анализа, основанный на построении кривых охлаждения расплавленных чистых веществ и сплавов различного состава. Кривыми охлаждения называются зависимости «температу-

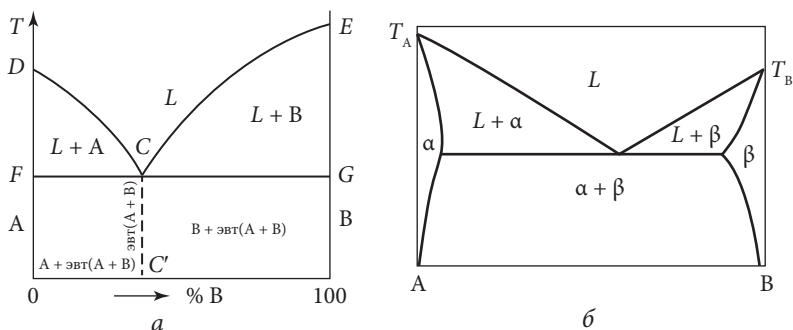


Рис. 4.1. Диаграммы состояния двухкомпонентной системы эвтектического типа (L — жидкость, α , β — граничные твердые растворы): а — компоненты нерастворимы в твердом состоянии; б — компоненты частично растворимы в твердом состоянии

ра — время». При охлаждении сплавов на этих кривых появляются горизонтальные участки (плато), соответствующие температуре плавления при кристаллизации чистых веществ и эвтектических смесей, и изломы, отвечающие началу кристаллизации одного из компонентов сплава. Эти характерные точки кривых охлаждения и используются при построении диаграмм состояния, которые передают зависимость температур плавления (кристаллизации) от состава системы. Поэтому диаграммы состояния сплавов часто называют диаграммами плавкости. Следует подчеркнуть, что результаты термического анализа не всегда дают исчерпывающую информацию для построения диаграмм состояния систем, особенно таких, где взаимодействие компонентов приводит к образованию значительного количества твердых фаз. В таких системах для точного определения положения кривых равновесия твердых фаз данные термического анализа должны дополняться данными рентгенофазового анализа, измерения различных свойств (электросопротивления, рассеивания и поглощения света, плотности, твердости и т. д.).

Рассмотрение и понимание диаграмм состояния облегчается при использовании правила фаз Гиббса. В соответствии с этим правилом число фаз равновесной гетерогенной системы Φ , число степеней свободы f и число компонентов k связаны соотношением (уравнение 4.1).

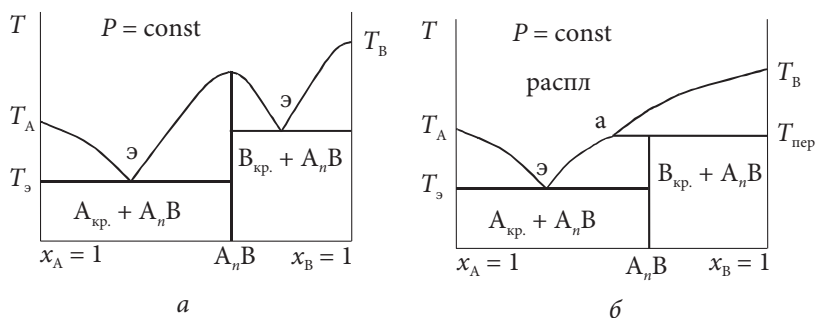


Рис. 4.2. Диаграммы состояния двухкомпонентной системы с промежуточными химическими соединениями: *a* — соединение A_nB плавится конгруэнтно; *б* — соединение A_nB плавится инконгруэнтно

Числом степеней свободы f называют число переменных, которое можно изменить, не нарушая равновесия в системе, т. е. не вызывая исчезновения имеющихся фаз или появления новых. Степени свободы — это температура, давление, концентрации компонентов в любой из сосуществующих фаз.

Ограничим рассмотрение диаграмм состояния, например, металлическими системами. Упругость пара над металлическими сплавами, даже находящимися в жидком состоянии, невелика. Поэтому наличием пара в таких системах пренебрегают и рассматривают их как системы, состоящие только из жидких и твердых фаз. Такие системы называют конденсированными. Как показывают расчеты на основании уравнения Клаузиуса — Клапейрона, небольшие изменения давления, с которыми на практике приходится иметь дело, на температурные равновесия фаз в конденсированных системах заметного влияния не оказывают. (Например, при повышении давления на 1 атм температура замерзания воды понижается лишь на $0,0076^\circ$). Поэтому давление как фактор, влияющий на равновесие конденсированных систем, можно не учитывать или считать практически постоянной величиной. Таким образом, из двух переменных параметров (T, P) в уравнении (4.1) остается лишь температура, и уравнение правила фаз для таких систем записывают в виде:

$$f = k - \Phi + 1. \quad (4.2)$$

Допустим, что имеется чистый металл А ($k = 1$) в расплавленном состоянии. В соответствии с уравнением (4.2) такая система будет иметь одну степень свободы ($k = 1, \Phi = 1, f = 1$). При охлаждении ее температура будет изменяться до тех пор, пока не достигнет точки плавления (кривая охлаждения 1 на рис. 4.3, а). При достижении температуры плавления, т. е. при появлении первых порций кристаллов, число фаз увеличивается до двух $\Phi = 2$, а число степеней свободы становится равным нулю, говорят, что система инвариантна. Дальнейший отвод тепла компенсируется выделением теплоты кристаллизации, и температура не изменяется, пока не закристаллизуется весь металл. Это значит, что на кривой охлаждения чистого металла А при температуре кристаллизации (плавления) появится плато (горизонтальный участок) (кривая 1, рис. 4.3, а).

Теперь рассмотрим явления, которые будут наблюдаться при охлаждении жидкого металлического сплава, компонентами которого являются металлы А и В, неограниченно растворимые друг в друге в жидком состоянии и нерастворимые в твердом. Отличие сплавов по составу будем обозначать $(AB)_I$, $(AB)_{II}$ и т. д.

Возьмем сплав, в котором содержание компонента В существенно меньше содержания А. Сплав представляет собою систему, имеющую в соответствии с уравнением (4.2) две степени свободы ($\Phi = 1$, $k = 2$, $f = 2$). Одна степень свободы уже использована, так как состав задан. Но система имеет две степени свободы, и поэтому температура может изменяться. При охлаждении (кривая охлаждения 2) температура сплава будет понижаться, что, в конце концов, приведет к выпадению из него твердого А. Температура (точка *a* на кривой охлаждения 2), при которой выпадут первые кристаллы А, будет ниже температуры плавления чистого А. Это обусловлено теми же причинами, которые приводят к понижению температуры замерзания обычных растворов.

Выпадение твердого вещества А не приведет к температурной остановке, так как одна степень свободы в системе сохранится ($\Phi = 2$, $k = 2$, $f = 1$). Однако выпадение А будет сопровождаться

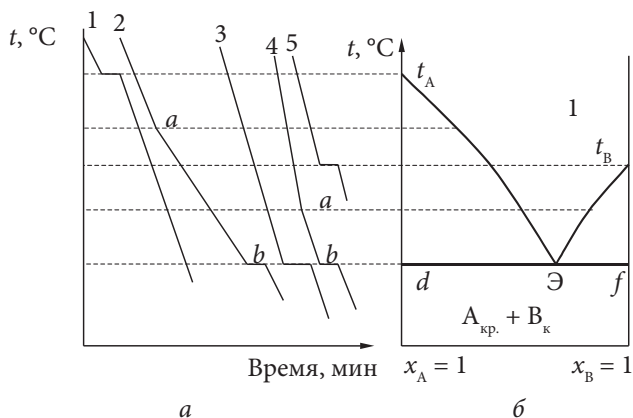


Рис. 4.3. Построение диаграммы состояния по кривым охлаждения: *a* — кривые охлаждения чистых металлов и сплавов; *б* — диаграмма состояния системы АВ, построенная по этим кривым охлаждения

выделением теплоты кристаллизации, вследствие чего скорость охлаждения сплава уменьшится. Поэтому началу выпадения компонента А из жидкого расплава состава $(AB)_I$ будет отвечать перелом на кривой охлаждения (точка a на кривой 2, рис. 4.3, a). В ходе кристаллизации компонента А жидкий расплав будет обогащаться компонентом В. Вследствие этого и при дальнейшем понижении температуры будет достигнуто такое состояние, когда жидкий расплав окажется насыщенным и по отношению к компоненту В и он начнет выпадать из расплава, образуя новую (третью) фазу. В соответствии с уравнением (4.2) появление этой фазы уменьшит число степеней свободы до нуля ($\Phi = 3, k = 2, f = 0$). Этому состоянию системы на кривой охлаждения будет отвечать остановка охлаждения (точка b на кривой 2, рис. 4.3, a). Очевидно, что температура будет оставаться постоянной до тех пор, пока вся жидкая фаза не кристаллизуется. По окончании кристаллизации жидкого расплава число фаз в системе уменьшится до двух, и появится одна степень свободы — температура при дальнейшем охлаждении системы начнет снижаться.

Температура, при которой в равновесии с жидким расплавом находятся кристаллы компонентов А и В, называется *эвтектической*, а состав жидкой фазы, соответствующей этой температуре — *эвтектическим составом*, или просто *эвтектикой*. Затвердевший сплав состава $(AB)_I$ будет состоять из более крупных кристаллов А, выпавших при более высоких температурах и поэтому имевших более благоприятные условия для роста, цементированных эвтектикой — механической смесью мелких кристаллов А и В. С точки зрения правила фаз затвердевший сплав $(AB)_I$ состоит из двух фаз — кристаллов А и В.

Кривая охлаждения сплава, богатого компонентом В, например, сплава $(AB)_{III}$ (кривая 4, рис. 4.3, a), будет аналогична кривым 2 и 3, только появление точки перелома a на ней будет связано с началом выпадения твердого В. Кривая охлаждения расплавленного компонента В (кривая 5, рис. 4.3, a) имеет одну остановку, которая отвечает температуре его кристаллизации.

По кривым охлаждения строятся диаграммы состояния систем (рис. 4.3, b).

На осях координат, которые соответствуют чистым компонентам А и В, обозначаются их температуры плавления t_A и t_B . Они соответствуют температурным остановкам на кривых охлаждения расплавленных металлов А и В. Затем на оси абсцисс отмечают точки, отвечающие составам сплавов, кривые охлаждения которых изучались, — $(AB)_I$, $(AB)_{II}$ и $(AB)_{III}$. В этих точках пунктиром восстанавливают к оси абсцисс перпендикуляры, на которых отмечают температуры начала кристаллизации сплавов. Они соответствуют точкам перелома a на кривых охлаждения соответствующих сплавов. Через точки t_A , a , b и t_B проводят линии, соответствующие температурам начала кристаллизации твердых фаз, продолжая их до точки пересечения друг с другом при эвтектической температуре Э. Линии t_A Э и t_B Э называются *линиями ликвидуса*. Выше этой линии при любом составе система имеет одну жидкую фазу. Линия dЭf называется *линией солидуса*, ниже ее система состоит только из твердых фаз. Поля диаграммы состояния, расположенные между линиями ликвидуса и солидуса, отвечают системам, состоящим из твердых и жидких фаз.

Лабораторная работа 5

Построение диаграммы состояния бинарной системы

Цель работы: методом термического анализа построить диаграмму плавкости заданной бинарной системы.

Аппаратура. Диаграмму состояния бинарного сплава можно построить, сняв кривые охлаждения чистых металлов и соответствующих сплавов. Для измерения температуры сплавов чаще всего пользуются термопарами. Термоэлектрические термометры (термопары) представляют собой два различных проводника, спаянных или сваренных одними концами (так называемый горячий спай), а другими концами соединенных с милливольтметром. Металлические проводники изолированы друг от друга. Места скрепления проводников пары с проводниками цепи называются холодными спаями. Эти спаи поддерживают при постоянной температуре.

Действие термопары основано на термоэлектрическом эффекте (эффект Зеебека). Суть термоэлектрического эффекта состоит в том, что между концами проводника, на который наложен градиент температуры, возникает разность потенциалов, величина которой зависит от разности температур на концах и природы металлов. Так как термопара составлена из двух разнородных проводников, то результирующая ЭДС пропорциональна разности температур между горячим спаем и холодными концами. Это свойство и положено в основу измерения температуры с помощью термопар.

Простейшая схема установки для построения кривых охлаждения расплавов представлена на рис. 4.4. В запаянные ампулы (1) помещены чистые вещества и их смеси с различным содержанием компонентов. Каждая ампула размещена в непосредственной близости от термопары (4). Ампулы помещены в печь (2), температура в которой задается регулятором (3). Измерение ЭДС соответствующей термопары и расчет температуры производятся с помощью измерителя (5). Регистрация показаний может производиться двумя способами: запись экспериментатором вручную или вывод сигнала на компьютер.

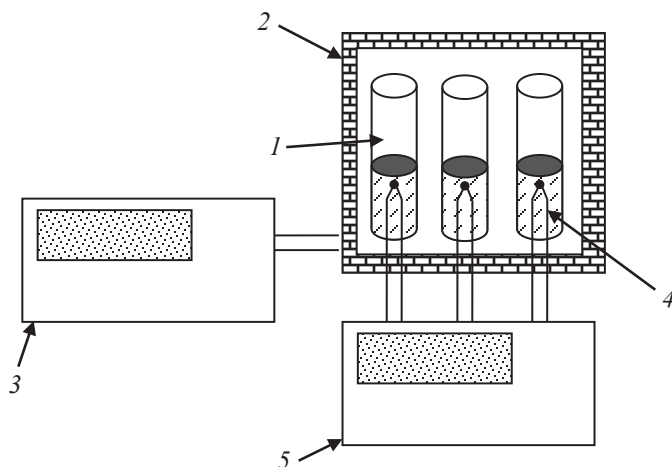


Рис. 4.4. Схема установки для построения кривых охлаждения расплавов:
 1 — запаянные ампулы; 2 — печь; 3 — регулятор;
 4 — термопара; 5 — измеритель

Приборы и реактивы

1. Учебно-лабораторный комплекс «Химия» в следующей комплектации:

- центральный контроллер;
- модуль «Термический анализ».

2. Комплект из 11 ампул, содержащих смеси фенол — нафталин или фенантрен — нафталин различных составов (от 10 до 90 %) и ампулы с чистыми компонентами.

Для построения диаграммы состояния двухкомпонентной системы фенол — нафталин (фенантрен — нафталин) методом термического анализа необходимо построить кривые охлаждения как чистых компонентов (фенола и нафталина или фенантрена и нафталина), так и их смесей в различных соотношениях. Для этого вполне достаточно использовать несколько смесей, составленных с интервалом в 10 % во всем возможном диапазоне изменения концентраций. Все смеси для выполнения работы приготовлены заранее и находятся в герметичных ампулах из нержавеющей стали.

Каждую смесь необходимо нагреть до температуры, на несколько градусов превышающей температуру полного плавления смеси, чтобы исследуемая система находилась в виде расплава. Модуль «Термический анализ» имеет нагревательный элемент, предназначенный для одновременного нагревания нескольких ампул со смесями. Далее необходимо провести постепенное охлаждение каждой ампулы с фиксированием значения температуры через определенные интервалы времени. Охлаждение ампул происходит в специальном измерительном блоке модуля. Для создания условий равномерного охлаждения ампулы обдуваются потоком воздуха. Скорость охлаждения ампул зависит от температуры воздуха в лаборатории, поэтому охлаждение до некоторой определенной температуры может занимать различное время. В связи с достаточно низкой температурой эвтектики изучаемой системы охлаждение следует проводить до температуры 25–26 °С. В некоторых случаях возможно явление переохлаждения расплава. В этом случае происходит временное понижение температуры ниже температуры фазового перехода с последующим некоторым повышением температуры. Особенно сильно переохлаждение проявляется в случае чистых веществ и эвтектической смеси.

Наиболее ответственным этапом выполнения работы является анализ полученных кривых охлаждения. В нашем случае кривые охлаждения имеют довольно сложный характер. Это связано с тем, что при столь невысоких температурах трудно добиться условий равномерного охлаждения системы и по мере снижения температуры системы скорость охлаждения существенно снижается, так как она зависит от разности между температурами системы и охлаждающего потока воздуха. Поэтому на кривых охлаждения перегибы и температурные остановки могут иметь слабовыраженный характер. Кроме того, обработку кривых затрудняет проявление в той или иной мере переохлаждения в системе.

Если до охлаждения система находилась в полностью расплавленном состоянии, то первый перегиб указывает на температуру начала кристаллизации системы (этот перегиб в нашем случае виден наиболее отчетливо). Наличие последующих перегибов или температурных остановок будет указывать на появление в системе новых фаз. Любой перегиб или температурная остановка на кривой охлаждения соответствуют пересечению линии на фазовой диаграмме. Поэтому для построения диаграммы состояния изучаемой системы на нее переносятся все выявленные на кривых охлаждения точки. Для этого строят диаграмму в координатах температура — состав и далее для каждой изученной смеси (состав смеси соответствует определенной координате на оси составов) откладываются температуры фазовых переходов, которые были определены в результате анализа кривых охлаждения. Таким образом, ордината каждой точки соответствует температуре начала выявленного фазового перехода для определенной смеси, а абсцисса — составу этой смеси (например, массовому проценту одного из компонентов).

Далее на основании полученных точек следует провести линии диаграммы. При этом следует учесть вариантность системы в тех или иных областях и убедиться, что правило фаз соблюдается для всех областей полученной диаграммы. Следует отметить, что возможен некоторый экспериментальный разброс точек и, кроме того, метод термического анализа является кинетическим, и, следовательно, полученные данные лишь приближенно соответствуют

равновесному состоянию системы. Поэтому возможно некоторое отклонение полученных результатов от теоретически ожидаемых.

Порядок выполнения работы

1. Включить контроллер (тумблер включения питания расположен слева, на боковой стороне контроллера) и запустить программу управления `elsms2.exe` на персональном компьютере.

2. В появившемся окне инициализации («Добро пожаловать в УЛК») необходимо выбрать вариант работы с УЛК — «Работа с контроллером» (рис. 4.5). При правильно подсоединенных модуле и контроллере справа должны быть надписи: «Контроллер активен» и ниже «Модуль: Термический анализ». Затем необходимо войти в программу управления УЛК путем нажатия кнопки «Вход».

3. В окне управления программой соответствие между измерительными каналами и датчиками устанавливается автоматически, необходимо лишь включить используемые в работе датчики. В нашем случае необходимо включить все шесть термодатчиков (рис. 4.6).

4. Ампулы со смесями нагревают выше температуры плавления смесей (120 °C). Установка температуры нагревателя, его включение и включение вентилятора модуля производится в группе элементов «Исполнительные устройства». Далее необходимо следить за температурой в нагреваемых ампулах (каналы 5 и 6).

5. После этого необходимо настроить параметры измерения. Для этого в группе элементов «Параметры измерений» устанавливаем пункт «Автоматический режим» и указываем интервал между измерениями (от 5 до 20 с) в соответствующем поле. Число измерений рекомендуется указать 100.

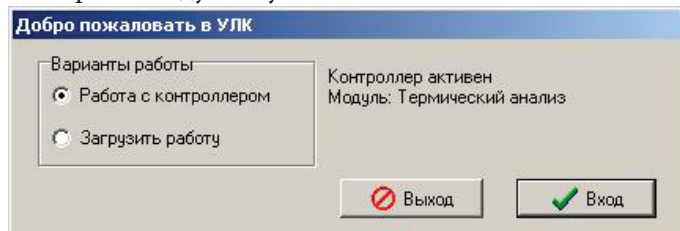


Рис. 4.5. Окно инициализации программы управления

6. В ходе проведения работы кривые охлаждения одновременно строятся для нескольких ампул, поэтому для каждой ампулы указывается ее состав. Для этого в группе элементов «Дополнительный параметр» необходимо установить пункт «Использовать дополнительный параметр», убрать «галочку» в поле «Общий» и в соответствующих полях «Дополнительный параметр» для каждого канала указать процентную концентрацию одного из компонентов в ампуле. Размерность указывается в поле «Размерность». (Размерность необходимо указывать только один раз. *Примечание:* при редактировании последнего значения параметра необходимо подтвердить окончание редактирования нажатием клавиши «Enter» на клавиатуре компьютера.)

7. Когда температура в ампулах приблизится к заданной, можно начинать измерения. Нагретые ампулы переставляем в измерительный блок и **быстро** производим запуск измерений нажатием кнопки «Измерение». Появится окно состояния измерения — «Обмен данными с контроллером», где будут отражаться результаты текущих измерений. В ходе проведения

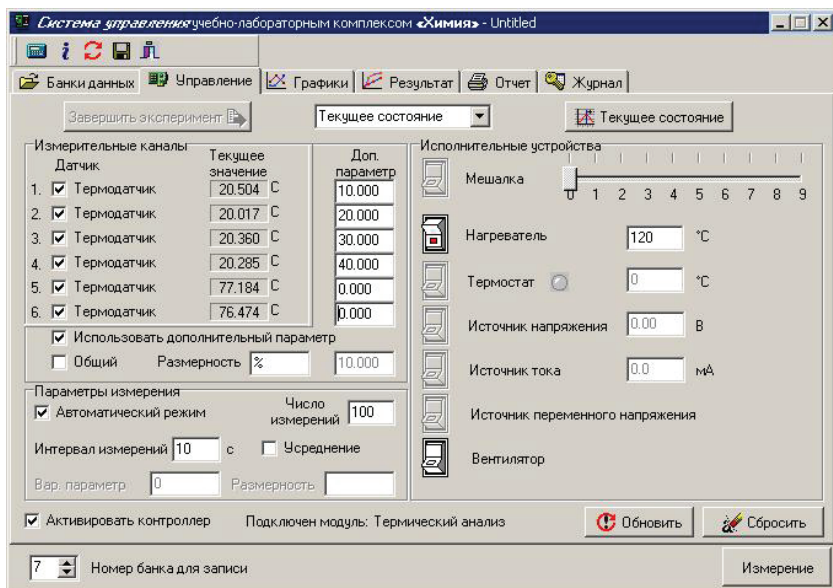


Рис. 4.6. Окно параметров эксперимента

измерений в окне будет отображаться кривая охлаждения в одной из ампул. Наблюдение за текущей температурой в остальных ампулах следует производить, переключая каналы в группе элементов «Отображение каналов». Измерения необходимо проводить до температуры 25 °С во всех ампулах.

8. После проведения первого эксперимента следует продолжить проведение работы с очередными ампулами. Для этого необходимо перейти в окно «Управление» и нажать кнопку «Текущее состояние». Далее можно продолжить выполнение работы, начиная с п. 4.

Таблица 4.1

Составы исследуемых смесей

№	Фенол — нафталин		Фенантрен — нафталин	
	Фенол	Нафталин	Фенантрен	Нафталин
0	100	0	100	0
1	90	10	90	10
2	80	20	80	20
3	70	30	70	30
4	60	40	60	40
5	50	50	50	50
6	40	60	40	60
7	30	70	30	70
8	20	80	20	80
9	10	90	10	90
10	0	100	0	100

Обработка результатов эксперимента

1. Строят кривые охлаждения — графики зависимостей температуры в ампуле от времени охлаждения. Полученные результаты хранятся в памяти компьютера. Для построения кривых охлаждения необходимо провести операцию добавления графика. Добавление очередного графика осуществляется после нажатия кнопки «Добавить график» в специальном окне, в котором определяется соответствие между координатами графика, данными,

полученными на измерительных каналах, и временем (значением варьируемого параметра). Необходимо выбрать для оси абсцисс (X) «Время», а для оси ординат (Y) — требуемый канал (см. рис. 4.7). Также нужно выбрать номер эксперимента, в ходе которого была получена очередная кривая охлаждения. Таким образом, мы построим все кривые охлаждения.

2. В результате получим первичные графики зависимости температуры в ампулах от времени охлаждения. Графики отображаются по одному в окне «Графики». Переключение между графиками осуществляется нажатием кнопок <и> в правой части управляющей палитры. Там же отображается номер текущего графика и номер эксперимента, в ходе которого он был получен. Значение дополнительного параметра отображается в правом верхнем углу графика.

3. Далее необходимо провести обработку кривых охлаждения и определить температуры начала фазовых переходов. Все отмеченные точки автоматически будут переданы на суммарный результирующий график, если поставить «галочку» в поле «Измерения на суммарный график».

В окне «Графики» (см. рис. 4.8) необходимо выбрать измерительный инструмент «прицел», расположенный на управляющей палитре в верхней части графика, и отметить (левой кнопкой «мышки») точки изломов на кривой охлаждения или температурные остановки. На рисунке приведен пример обработки типичной кривой охлаждения. Удалить ошибочно установленные точки можно,

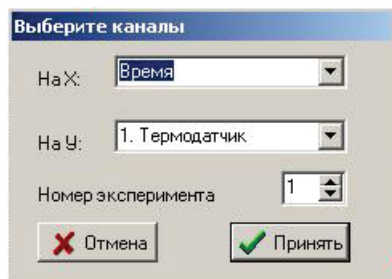


Рис. 4.7. Окно выбора соответствия между координатами графика и данными

нажав правую кнопку «мышки» после позиционирования курсора на требуемой точке.

В случае если проявляется существенное переохлаждение, то порядок обработки несколько усложняется. Для получения правильных результатов следует экстраполировать участок кривой охлаждения, находящийся после переохлаждения, до участка, находящегося до переохлаждения, с помощью инструмента «Линейка» (см. рис. 4.9). Пересечение этих линий будет указывать на точку, в которой должен был начаться фазовый переход. Для удобства проведения построения можно увеличить интересующий участок.

4. После того как отмечены все точки на кривых охлаждения, полученную диаграмму можно построить в окне «Результат». Для этого необходимо назначить соответствие оси абсцисс суммарного графика составам смесей исследуемой системы. Для этого в соответствующем поле «X =» вводим обозначение дополнительного

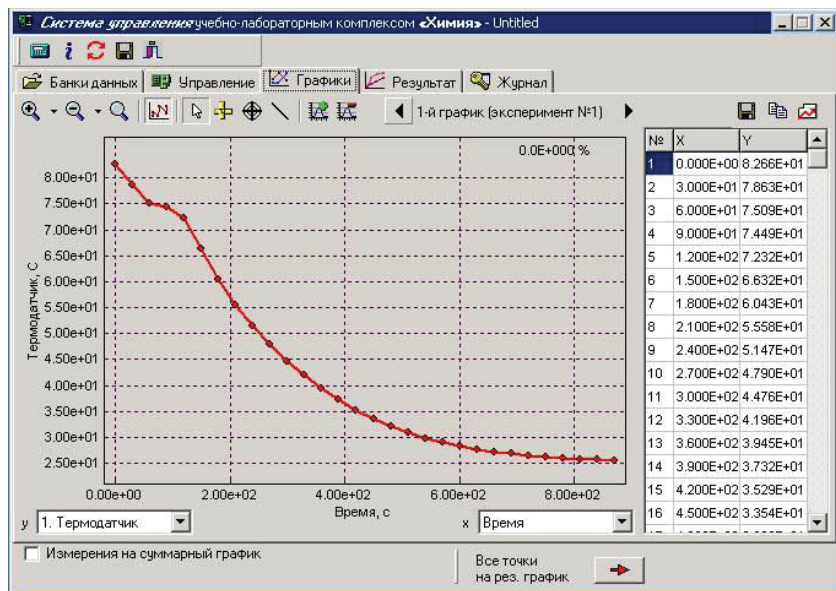




Рис. 4.8. Вид окна «Графики»

параметра — d. Справа в таблице будут отображаться значения координат точек на графике.

5. Проводят полный анализ диаграммы, при этом необходимо определить смысл всех полей, линий и точек на диаграмме, а также тип равновесия между тремя фазами (инвариантное состояние).

6. Полученные графики нужно сохранить с учетом выбранного масштаба и элементов оформления (копировать таблицу в буфер , копировать график в буфер ).

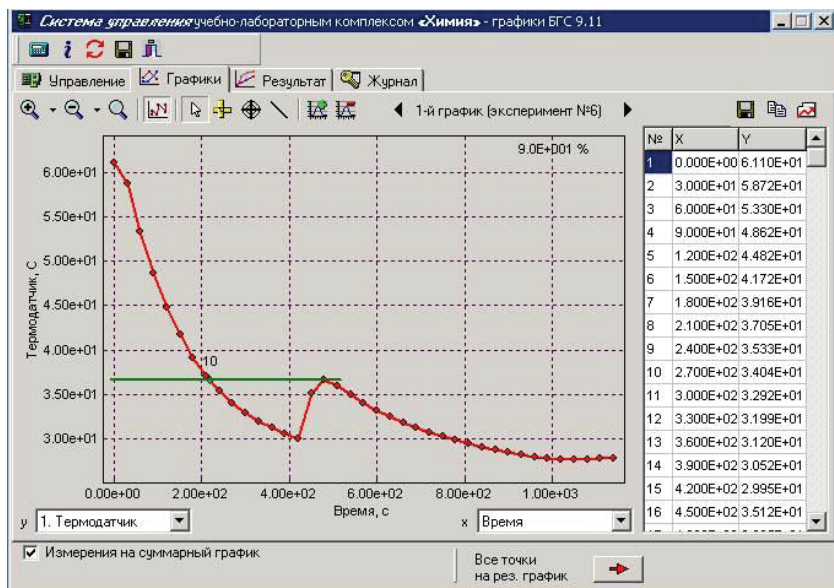


Рис. 4.9. Обработка результатов измерений

Оформление результатов

В результате лабораторной работы необходимо оформить отчет, содержащий краткое изложение теоретических основ, хода работы, полученных результатов, включая экспортированные графики, и выводов.

5. ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ РАСТВОРОВ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

Краткая теория

Теория, которая лежит в основе современных представлений о растворах электролитов, была разработана шведским ученым Сванте Аррениусом. Основным положением теории Аррениуса является то, что в растворах электролитов имеет место самопроизвольная диссоциация молекул на ионы, в результате чего раствор становится электропроводным. Степень диссоциации (α) для разных электролитов различна, что сказывается на значениях молярной электропроводности.

Степенью электролитической диссоциации называется отношение числа молекул n , распавшихся на ионы, к исходному числу растворенных молекул (сумме продиссоциировавших на ионы n и непродиссоциировавших n_a): $\alpha = n/(n + n_a)$. Поскольку носителями зарядов в растворах электролитов служат ионы, то протекание электрического тока, т. е. направленное движение зарядов, осуществляется с одновременным переносом массы (возникновением потоков миграции). Во избежание осложнений, связанных с одновременной диффузией, изучение электропроводности растворов проводят при использовании переменного тока. При наложении на раствор переменной разности потенциалов ионы колеблются около некоторого среднего положения и $grad\mu_i = 0$.

Как и для обычных металлических проводников, сопротивление растворов рассчитывается по формуле:

$$R = \rho \frac{l}{S}, \quad (5.1)$$

где ρ — удельное сопротивление, l — длина проводника (расстояние между электродами), S — площадь поперечного сечения проводника (для растворов — площадь электродов). Величина, обратная удельному сопротивлению,

$$\kappa = \frac{1}{\rho}, \quad (5.2)$$

называется *удельной электропроводностью*. Из формул (5.1) и (5.2) следует, что размерность удельной электропроводности $[\kappa] = \text{Ом}^{-1} \text{ м}^{-1} = \text{См/м}$. **Удельной электропроводностью** называется величина, обратная сопротивлению объема раствора, заключенного между двумя параллельными электродами, имеющими площадь 1 м^2 и расположенными на расстоянии 1 м друг от друга.

Зависимости удельной электропроводности от концентрации водных растворов некоторых электролитов представлены на рис. 5.1.

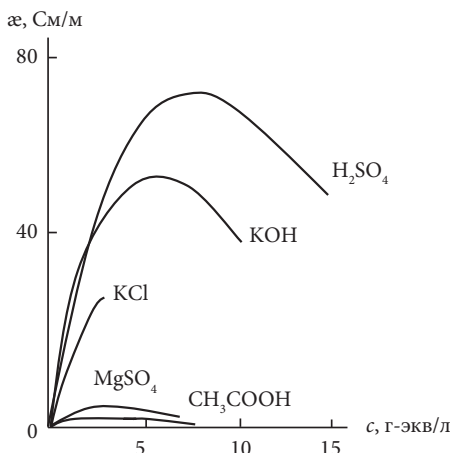


Рис. 5.1. Зависимости удельной электропроводности от концентрации водных растворов некоторых электролитов

При $c \rightarrow 0$ величина κ стремится к удельной электропроводности чистой воды, которая составляет приблизительно 10^{-5} См/м и обусловлена присутствием ионов H_3O^+ и OH^- , возникающих при частичной диссоциации воды. С ростом концентрации электролита удельная электропроводность κ сначала увеличивается, что объясняется увеличением числа ионов (носителей заряда) в растворе. Однако чем больше ионов в растворе, тем сильнее проявляется ион-ионное взаимодействие, приводящее к замедлению движения ионов, а также к их ассоциации. Поэтому почти всегда зависимость удельной электропроводности от концентрации электролита проходит через максимум (рис. 5.1).

Чтобы выделить эффекты ион-ионного взаимодействия, удельную электропроводность κ делят на концентрацию. В случае, если в качестве концентрации выбрана нормальность электролита $N = \nu_+ z_+ c = \nu_- |z_-| c$, полученную величину

$$\lambda = \frac{\kappa}{N} = \frac{\kappa}{\nu_+ z_+ c} = \frac{\kappa}{\nu_- |z_-| c} \quad (5.3)$$

называют *эквивалентной электропроводностью*, а при использовании молярной концентрации c получают *молярную электропроводность*. При использовании значения удельной электропроводности, выраженной в $\text{Ом}^{-1} \text{м}^{-1}$, концентрацию c следует выражать в моль/м^3 . Поскольку общепринятой размерностью молярной концентрации c является моль/л , а $c (\text{моль/м}^3) = 1000 \cdot c (\text{моль/л})$, то это часто учитывают, записывая соответствующие уравнения:

$$\begin{aligned} \lambda &= \frac{\kappa (\text{Ом}^{-1} \text{м}^{-1})}{1000 N (\text{г-экв/л})} = \frac{\kappa (\text{Ом}^{-1} \text{м}^{-1})}{1000 \nu_+ z_+ c (\text{моль/л})} = \\ &= \frac{\kappa (\text{Ом}^{-1} \text{м}^{-1})}{1000 \nu_- |z_-| c (\text{моль/л})}. \end{aligned} \quad (5.4)$$

Следует отметить, что часто для удобства записи удельную электропроводность выражают в $\text{Ом}^{-1} \text{см}^{-1}$, тогда в уравнении (5.3)

и концентрация c должна быть выражена в моль/см³. А так как c (моль/см³) = c (моль/л)/1000, уравнение (5.3) преобразуется к виду:

$$\lambda = \frac{\kappa(\text{Ом}^{-1}\text{см}^{-1})1000}{N(\text{г-экв/л})} = \frac{\kappa(\text{Ом}^{-1}\text{см}^{-1})1000}{v_+ z_+ c(\text{моль/л})} = \frac{\kappa(\text{Ом}^{-1}\text{см}^{-1})1000}{v_- |z_-| c(\text{моль/л})}. \quad (5.5)$$

Нетрудно получить, что размерностью эквивалентной электропроводности в уравнении (5.4) будет Ом⁻¹ м²/г-экв, а в уравнении (5.5) Ом⁻¹ см²/г-экв, соответственно.

Таким образом, эквивалентная электропроводность представляет собой электропроводность раствора электролита, содержащего 1 г-экв растворенного вещества и находящегося между двумя параллельными электродами, расположенными на расстоянии 1 м друг от друга. Чем меньше концентрация электролита, тем больший объем его приходится на 1 г-экв и, следовательно, тем большая площадь электродов покрыта раствором. Т. е. уменьшение числа носителей тока в единице объема по мере уменьшения концентрации (увеличения разведения) компенсируется увеличением «поперечного сечения» проводника. Поэтому если бы потоки миграции не зависели от ион-ионного взаимодействия, то λ сохранялась бы постоянной при всех концентрациях. В реальных системах эквивалентная электропроводность зависит от концентрации (рис. 5.2).

При $c \rightarrow 0$ величина λ стремится к своему предельному значению λ^∞ , отвечающему отсутствию ион-ионных взаимодействий. Для иллюстрации этого часто используют графическое представление в координатах $\lambda = f(1/c)$ (рис. 5.3). В растворах слабых электролитов, где ион-ионные взаимодействия приводят к образованию нейтральных молекул уже при очень низких концентрациях ионов, выход λ на предел экспериментально наблюдать не удастся.

Связь электропроводности при конечной концентрации и бесконечно разбавленного раствора можно представить в виде:

$$\lambda = \alpha f_\lambda \lambda^\infty, \quad (5.6)$$

где $f_\lambda = \frac{u_+ + u_-}{u_+^\infty + u_-^\infty}$ — коэффициент электропроводности.

Из теории Аррениуса следует, что подвижности ионов не зависят от концентрации (т. е. $\lambda = \lambda_i^\infty$ или $u_i = u_i^\infty$), а отличие λ от λ^∞ обусловлено только частичной диссоциацией электролита. Такое приближение приемлемо для слабых электролитов, для которых можно пренебречь ион-ионным взаимодействием, т. е. $f_\lambda \approx 1$. При этом допущении уравнение (5.6) упрощается:

$$\lambda = \alpha \lambda^\infty. \quad (5.7)$$

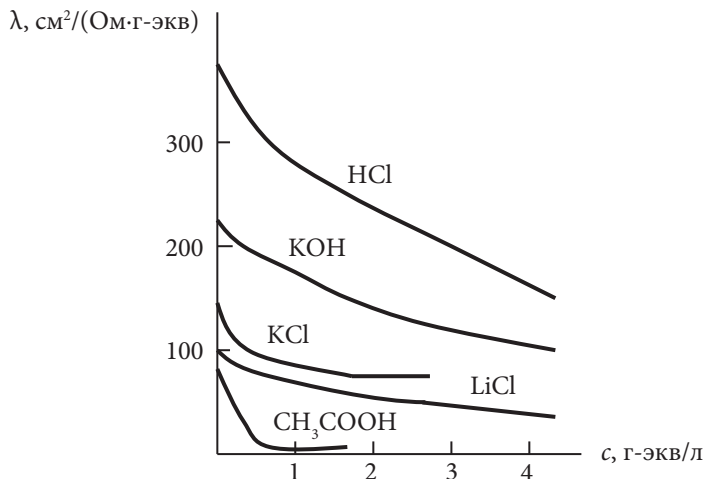


Рис. 5.2. Зависимости эквивалентной электропроводности от концентрации водных растворов некоторых электролитов

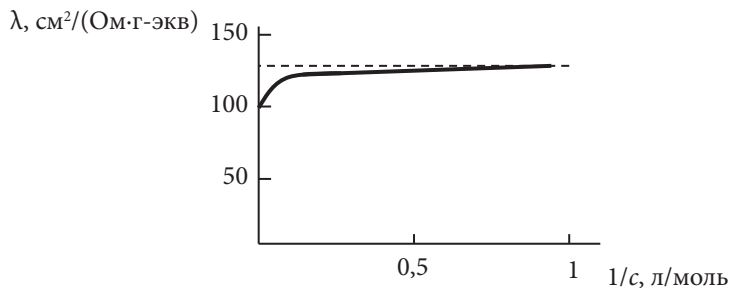


Рис. 5.3. Зависимость эквивалентной электропроводности раствора KCl от разбавления

Для слабого 1–1-зарядного электролита константа диссоциации может быть представлена как:

$$K_a = \frac{\alpha^2 c}{1 - \alpha}, \quad (5.8)$$

а при условии $\alpha \ll 1$ это соотношение можно упростить

$$K_a = \alpha^2 c. \quad (5.9)$$

Выразив из уравнения (5.9) α , подставим ее в (5.7) и прологарифмируем:

$$\log \lambda = \text{const} - \frac{1}{2} \log c. \quad (5.10)$$

Такая зависимость эквивалентной электропроводности для слабых электролитов подтверждается экспериментально.

Кроме того, преобразовав выражение (5.8), можно получить следующее уравнение:

$$\frac{1}{\lambda} = \frac{1}{\lambda_\infty} + \frac{1}{K \lambda_\infty^2} \lambda c. \quad (5.11)$$

Уравнение (5.11) в координатах $1/\lambda - \lambda c$ будет иметь вид прямой линии, по коэффициентам в уравнении которой можно определить K и λ_∞ .

Для разбавленных растворов сильных 1–1-зарядных электролитов Кольраушем было получено эмпирическое соотношение

$$\lambda = \lambda^\infty - \text{const} \sqrt{c},$$

находящееся в противоречии с выводами, следующими из теории Аррениуса.

Поскольку в растворах электролитов существует как минимум два типа носителей заряда (катионы и анионы) и априори их подвижности (скорости движения) не одинаковы, то очевидно, что количество электричества, переносимое ионами каждого сорта, не одинаково. Количественной оценкой этого факта является величина, которая называется *числом переноса* данного сорта ионов,

представляющая собой долю электричества, переносимую данным сортом ионов:

$$t_+ = \frac{Q_+}{Q_+ + Q_-} = \frac{I_+}{I_+ + I_-}; \quad t_- = \frac{Q_-}{Q_+ + Q_-} = \frac{I_-}{I_+ + I_-}. \quad (5.12)$$

Из уравнений (5.12) очевидно, что сумма чисел переноса всегда равна единице:

$$t_+ + t_- = 1. \quad (5.13)$$

Для растворов сильных электролитов, учитывая условие электронейтральности $z_+ c_+ = |z_-| c_-$ и уравнения (5.12), несложно получить:

$$t_+ = \frac{u_+}{u_+ + u_-} = \frac{\lambda_+}{\lambda_+ + \lambda_-}; \quad t_- = \frac{u_-}{u_+ + u_-} = \frac{\lambda_-}{\lambda_+ + \lambda_-}. \quad (5.14)$$

Из уравнений (5.14) видно, что числа переноса определяются относительными подвижностями ионов: чем больше подвижность данного сорта ионов, тем большую долю электричества он переносит.

Если через цепь, состоящую из металлических электродов и раствора электролита, пропускать постоянный электрический ток, то на границе раздела фаз неизбежно должен осуществляться процесс трансформации носителей заряда, иными словами, некоторые электрохимические реакции, называемые *электролизом*. Например, при электролизе раствора хлорида меди CuCl_2 на отрицательном электроде будут восстанавливаться катионы меди, т. е. к ним присоединяются электроны:



Одновременно на аноде будет происходить окисление хлорид-ионов, т. е. отдача ими электронов:



Соотношения между количеством электричества и количеством веществ, претерпевших превращения в ходе реакций, и называются *законами Фарадея*.

1-й закон. Масса m вещества, претерпевшего превращение на электроде, при прохождении через него постоянного тока, пропорциональна количеству пропущенного электричества, т. е. силе тока и времени.

$$m = k_{\text{эx}} Q = k_{\text{эx}} I \tau. \quad (5.17)$$

Константу пропорциональности $k_{\text{эx}}$ называют электрохимическим эквивалентом — это масса претерпевшего превращение на электроде вещества при пропускании 1 Кл электричества.

2-й закон. При прохождении через различные электролиты одного и того же количества электричества массы различных веществ, участвующих в электродных реакциях, пропорциональны их химическим эквивалентам (Э_i). Аналитически этот закон можно представить следующим образом:

При $Q = \text{const}$

$$\frac{m_1}{M_{\text{Э}_1}} = \frac{m_2}{M_{\text{Э}_2}} = \dots = \frac{m_i}{M_{\text{Э}_i}}. \quad (5.18)$$

Из уравнений (5.15)–(5.18) очевидно, что количество электричества, необходимое для того, чтобы масса претерпевшего превращения вещества стала равной эквивалентной массе, должно быть:

$$Q = N_A e = F = 96487 \text{ Кл}. \quad (5.19)$$

Это значение носит название константы Фарадея и представляет собой суммарный заряд одного моля электронов. В случае $Q = F$ первый закон Фарадея принимает вид:

$$M_{\text{Э}} = k_{\text{эx}} F. \quad (5.20)$$

Разделив уравнение (5.17) на (5.20), несложно получить:

$$m = \frac{Q}{F} M_{\text{Э}}. \quad (5.21)$$

Уравнение (5.21) называют объединенным выражением 1-го и 2-го законов Фарадея.

Лабораторная работа 6

Электропроводность растворов электролитов

Цель работы: измерение электропроводности растворов электролитов: KCl , CH_3COOH , построение концентрационных зависимостей, расчет степени и константы диссоциации CH_3COOH .

Аппаратура. Определение электропроводности растворов электролитов на практике сводится к измерению их сопротивления и последующему расчету проводимости. При измерениях необходимо принимать меры для предотвращения протекания реакций на электродах. Простейшей мерой является частое изменение направления тока, поэтому на практике чаще всего используют метод, основанный на применении переменного тока. Чем выше частота тока, тем меньше вероятность протекания химической реакции. Обычно электропроводность раствора определяют при помощи моста переменного тока (или приборов, построенных на его основе, например, в настоящей работе применяется модуль «Электрохимия» учебно-лабораторного комплекса «Химия»), электрическая схема которого изображена на рис. 5.4.

Изменяя величину переменного сопротивления R_M (магазина сопротивлений), добиваются отсутствия разности потенциалов

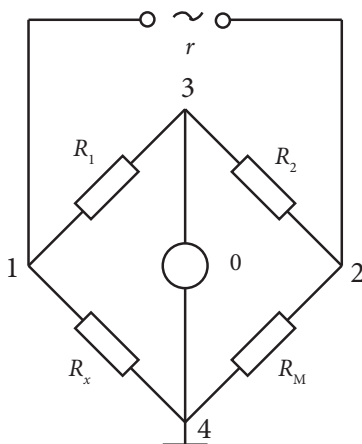


Рис. 5.4. Электрическая схема моста переменного тока

(тока) на участке цепи 3–4. Это условие означает, что падение напряжения на сопротивлении R_1 равно падению напряжения на ячейке R_x . Тогда, используя закон Ома, можно записать:

$$U_{1-3} = U_{1-4} = \frac{I_{1-3-2}}{R_1} = \frac{I_{1-4-2}}{R_x}. \quad (5.22)$$

Так как напряжение, подаваемое с генератора, одинаково для обоих плечей моста ($U = U_{1-3} + U_{3-2} = U_{1-4} + U_{4-2}$), с учетом (5.22) и использованием закона Ома справедливо следующее равенство:

$$U_{3-2} = U_{4-2} = \frac{I_{1-3-2}}{R_2} = \frac{I_{1-4-2}}{R_M}. \quad (5.23)$$

Из соотношений (5.22) и (5.23) несложно получить уравнение для расчета сопротивления экспериментальной ячейки, если три остальные известны:

$$\frac{I_{1-3-2}}{I_{1-4-2}} = \frac{R_1}{R_x} = \frac{R_2}{R_M}. \quad (5.24)$$

Ячейка для измерения представляет собой стеклянный сосуд с впаянными в него платиновыми электродами (рис. 5.5).

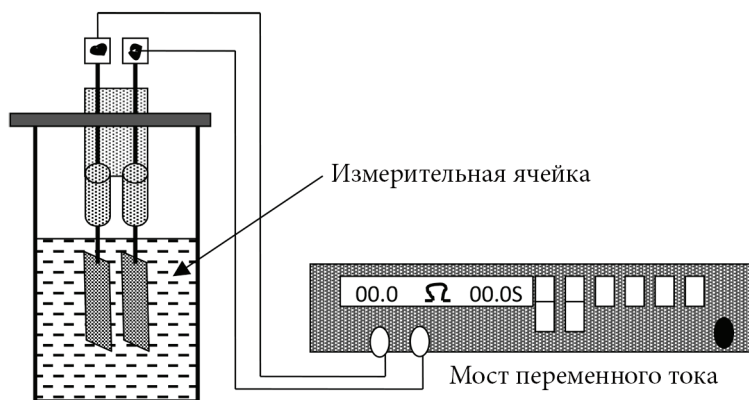


Рис 5.5 Схема установки для измерения электропроводности водных растворов электролитов

Поскольку измеряемое сопротивление R_x зависит от геометрии ячейки, размеров электродов и расстояния между ними, то практически всегда определяют константу ячейки

$$k = \kappa \cdot R_x = \frac{l}{S}, \quad (5.25)$$

используя стандартный раствор с известным значением κ . Так, например, в растворе KCl, содержащем в 1 кг воды 0,7453 г соли, при 18 °С $\kappa = 0,0122$ См/м. Температурная зависимость электропроводности 0,01 N раствора KCl приведена в Приложении.

Приборы и реактивы

1. Модуль «Электрохимия»;
2. Модуль «Центральный контроллер»;
3. Ячейка с электродами;
4. Стаканчик на 50 мл;
5. Пипетка на 25 мл;
6. Раствор уксусной кислоты 0,1 N;
7. Раствор KCl 0,01 N;
8. Мерная колба на 50 мл;
9. Датчик температуры;
10. Магнитная мешалка.

Порядок выполнения работы

1. Подключить датчик температуры к соответствующему разъему (каналы 1–3 контроллера) модуля «Электрохимия» (рис. 5.6). Электроды электрохимической ячейки подключаются к разъему «I, R» без учета полярности.

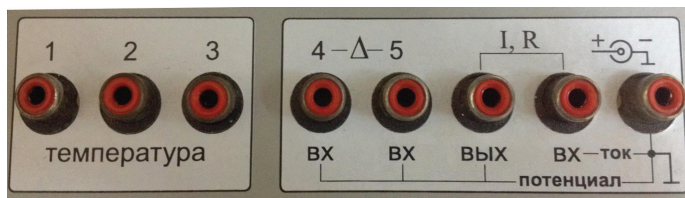


Рис. 5.6. Маркировка разъемов

2. Включить контроллер (тумблер включения питания расположен слева, на боковой стороне контроллера) и запустить программу управления `elms2.exe` на персональном компьютере.

3. В появившемся окне инициализации («Добро пожаловать в УЛК») необходимо выбрать вариант работы с УЛК — «Работа с контроллером» (рис. 5.7). При правильно подсоединенных модуле и контроллере справа должны быть надписи: «Контроллер активен» и ниже «Модуль: Электрохимия». Затем необходимо войти в программу управления УЛК путем нажатия кнопки «Вход».

4. В окне управления программой соответствие между измерительными каналами и датчиками происходит автоматически, необходимо лишь включить используемые в работе датчики. Значение проводимости в группе элементов «Измерительные каналы» появится после включения «Источника переменного напряжения» в группе элементов «Исполнительные устройства».

Определение постоянной ячейки. Сполоснув стакан на 50 мл 2–3 раза 0,01 *N* раствором KCl, заполняют его этим раствором (~30 мл) и опускают туда ячейку, следя за тем, чтобы раствор полностью покрывал рабочую поверхность электродов (**необходимо** убедиться в отсутствии пузырьков воздуха на поверхности электродов). Обеспечивают перемешивание раствора электролита в стакане, установив интенсивность перемешивания на требуемом уровне (рекомендуется — 3) и включив мешалку соответствующей кнопкой. Перед измерением сопротивления ячейки отключают мешалку и ждут успокоения раствора. После опыта необходимо тщательно промыть измерительную систему дистиллированной водой и высушить ее фильтровальной бумагой. Вышеописанная схема применима для всех последующих измерений.

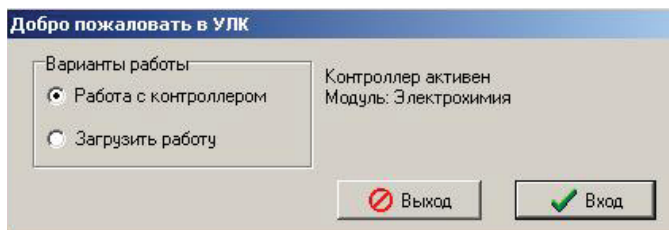


Рис. 5.7. Окно инициализации программы управления

Измерения проводят не менее трех раз.

Используя справочное значение электропроводности KCl (см. Приложение), соответствующее температуре в лаборатории, по формуле (5.25) рассчитывают постоянную ячейки — k .

Измерение сопротивления растворов KCl различной концентрации (0,01 N; 0,005 N; 0,0025 N; 0,00125 N). Растворы готовят путем последовательного разбавления 0,01 N раствора хлорида калия с помощью пипетки на 25 мл и мерной колбы на 50 мл. Для этого берут пипеткой 25 мл 0,01 N раствора, вносят его в мерную колбу на 50 мл и разбавляют дистиллированной водой до метки. Полученный раствор тщательно перемешивают, затем с помощью пипетки 25 мл этого раствора переносят в ячейку и измеряют электропроводность. Оставшиеся 25 мл снова разбавляют в два раза, и т. д.

Измерение сопротивления растворов уксусной кислоты различной концентрации (0,1 N; 0,05 N; 0,025 N; 0,0125 N; 0,00625 N). Стакан и ячейку ополаскивают дистиллированной водой, затем 2–3 раза 0,1 N раствором уксусной кислоты, заполняют стаканчик (~30 мл) этим раствором и проводят измерения. Растворы уксусной кислоты других концентраций готовят разбавлением 0,1 N раствора, аналогично схеме, описанной для растворов хлорида калия.

Обработка результатов эксперимента

Результаты измерений и расчетов представляют в виде табл. 5.1 и 5.2.

Таблица 5.1

Результаты измерения электропроводности растворов KCl

c , г-ЭКВ/л	k , мм ⁻¹	$R_{\text{изм}}$, Ом	κ , Ом ⁻¹ см ⁻¹	λ , Ом ⁻¹ см ² /г-ЭКВ

Таблица 5.2

Результаты измерения электропроводности растворов CH₃COOH

c , г-ЭКВ/л	$R_{\text{изм}}$, Ом	κ , Ом ⁻¹ см ⁻¹	λ , Ом ⁻¹ см ² /г-ЭКВ	α , %	$K_{\text{дисс}}$	Ошибка, %

Полученные результаты представляют графически в следующих координатах:

Для KCl	Для CH_3COOH
1. $\lambda - f(c)$	1. $\lambda - f(c)$
2. $\lambda - f(c)$	2. $\lg(\lambda) - f(\lg(c))$
3. $\lambda - f(\sqrt{c})$	3. $\alpha - f(c)$

Значение электропроводности при бесконечном разведении λ^∞ для KCl определяют путем обработки зависимости $\lambda - f(\sqrt{c})$ по методу наименьших квадратов и экстраполяции ее на нулевую концентрацию. Полученную величину сравнить с табличным значением λ^∞ .

Для уксусной кислоты рассчитывают константу диссоциации ($K_{\text{дисс.}}$), степень диссоциации (α) и определяют относительную погрешность в определении константы диссоциации.

Оформление результатов

В результате лабораторной работы необходимо оформить отчет, содержащий краткое изложение теоретических основ, хода работы, полученных результатов, включая экспортированные графики, и выводов.

Лабораторная работа 7

Числа переноса ионов в растворах электролитов

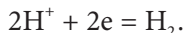
Цель работы: определение чисел переноса ионов в растворе серной кислоты методом Гитторфа.

Аппаратура. Для определения чисел переноса собирают электролитическую ячейку, состоящую из двух сосудов с раствором электролита (водный раствор серной кислоты), соединенных электролитическим мостиком, электродов, цифрового вольтметра и источника постоянного напряжения (рис. 5.8). Электродами служат пластины из инертного металла (свинца).

Метод Гитторфа. При протекании электрического тока через электрохимическую систему происходит изменение концентрации электролита в растворах около электродов. Связь между числами

переноса и изменением концентрации электролита вблизи каждого из электродов можно установить путем составления материального баланса процесса электролиза.

Рассмотрим электролиз раствора H_2SO_4 . При пропускании через раствор постоянного тока на катоде происходит восстановление водорода:



В процессе электролиза количество ионов водорода в катодном пространстве изменяется: а) за счет электропереноса и б) за счет разряда их на катоде. Согласно законам Фарадея, за счет миграции в катодном пространстве прибывает Q_+/F , а за счет разряда — убывает Q/F г-эquiv ионов водорода. Таким образом, общее изменение содержания ионов водорода $\Delta n_{\text{H}^+} = Q_+/F - Q/F$. Учитывая, что по определению чисел переноса $t_+ = Q_+/Q$, можно получить:

$$\Delta n_{\text{H}^+} (\text{г-эquiv}) = -\frac{Q}{F} + \frac{Q_+}{F} = -\frac{Q}{F} + \frac{Qt_+}{F} = -\frac{Q}{F}(1 - t_+). \quad (5.26)$$

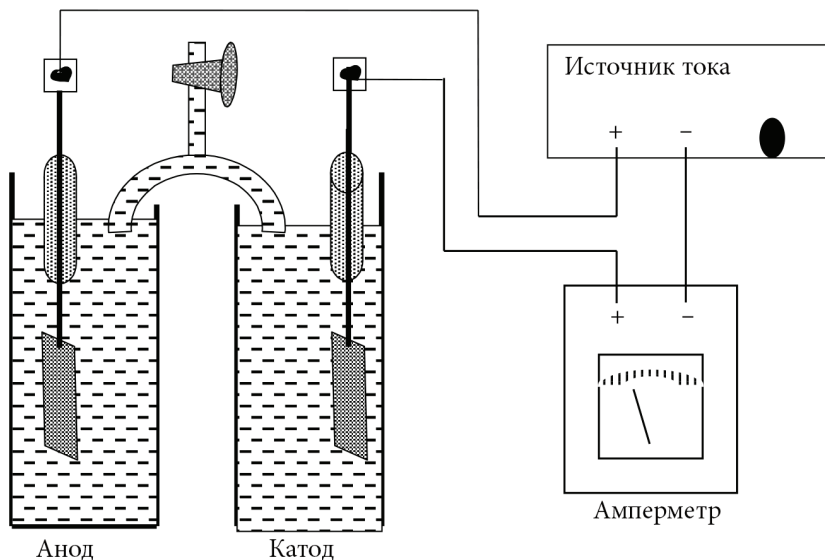


Рис. 5.8. Схема установки измерения чисел переноса по методу Гитторфа

Обозначим нормальную концентрацию раствора кислоты до электролиза N_1 , а после проведения электролиза — N_2 (г-экв/л). Содержание ионов водорода в катодном пространстве до электролиза составит $N_1 V_k$ г-экв, а после электролиза — $N_2 V_k$ г-экв, где V_k — объем раствора в катодном пространстве. Тогда изменение содержания ионов водорода:

$$\Delta n_{H^+} (\text{г-экв}) = V_k (N_2 - N_1). \quad (5.27)$$

Приравнивая правые части уравнений (5.26) и (5.27), несложно получить:

$$t_+ = 1 + \frac{V_k (N_2 - N_1) F}{Q}. \quad (5.28)$$

Концентрация ионов водорода до электролиза известна, так как раствор приготовлен из фиксаля. Концентрацию после электролиза определяют титрованием щелочью. Если обозначить объем раствора кислоты, взятого для титрования — $V_{\text{проб.}}$ то

$$N_{\text{к-ты}} = \frac{N_{\text{NaOH}} V_{\text{NaOH}}}{V_{\text{проб.}}}. \quad (5.29)$$

Подставив выражение (5.29) в уравнение для вычисления чисел переноса ионов водорода (5.28), получим:

$$t_+ = 1 + \frac{V_k N_{\text{NaOH}} (V_2 - V_1) F}{Q V_{\text{проб.}}}, \quad (5.30)$$

где V_1 и V_2 — объемы щелочи, израсходованной на титрование кислоты до и после электролиза соответственно.

Приборы и реактивы

1. Источник постоянного тока;
2. Соединительные провода;
3. Свинцовые электроды — 2 шт.;
4. Сосуды для электролиза — 2 шт.;
5. Электролитический мостик;

6. Мерный цилиндр на 250 мл;
7. Бюретка на 25 мл;
8. Пипетка на 10 мл;
9. Конические колбы на 100 мл — 3 шт.;
10. Раствор гидроксида натрия $\sim 0,1\text{ N}$;
11. Раствор серной кислоты $0,1\text{ N}$;
12. Индикатор метиловый оранжевый / метиловый красный;
13. Секундомер;
14. Весы технические.

Порядок выполнения работы

Используя предварительно приготовленный фиксальный раствор $0,1\text{ N}$ серной кислоты, устанавливают точную концентрацию раствора гидроксида натрия NaOH. Для этого заполняют бюретку раствором щелочи, трижды оттитровывают 10 мл кислоты, перенесенной с помощью пипетки на 10 мл в коническую колбу с добавлением 2–3 капель индикатора. Точку эквивалентности устанавливают по изменению окраски индикатора. Разброс результатов не должен превышать $0,1\text{ мл}$. Для рационального использования времени операцию титрования можно произвести после начала электролиза в аппарате Гитторфа.

Зачищают электроды, промывают их дистиллированной водой и высушивают фильтровальной бумагой. Оба сосуда заполняют кислотой (200 мл) и взвешивают катодный стакан с электролитом. Устанавливают и заполняют с помощью резиновой груши электролитический мостик. Погружают электроды (обращайте внимание на то, чтобы полярность электродов соответствовала надписи на сосуде) и собирают электрическую цепь, не подключая электролитическую ячейку к источнику тока.

1. Включить контроллер (тумблер включения питания расположен слева, на боковой стороне контроллера) и запустить программу управления `elms2.exe` на персональном компьютере.

2. В появившемся окне инициализации («Добро пожаловать в УЛК») необходимо выбрать вариант работы с УЛК — «Работа с контроллером» (рис. 5.9). При правильно подсоединенных модуле и контроллере справа должны быть надписи: «Контроллер активен»

и ниже «Модуль: Электрохимия». Затем необходимо войти в программу управления УЛК путем нажатия кнопки «Вход».

3. В окне управления программой включить 5-й измерительный канал (ЭДС). Кроме того, необходимо включить внешний тумблер, расположенный справа на боковой стороне модуля «Электрохимия».

4. Поскольку электролиз проводится в течение одного часа, нужно установить в соответствующем окне интервал измерений 36 с и число измерений 100 (рис. 5.10).

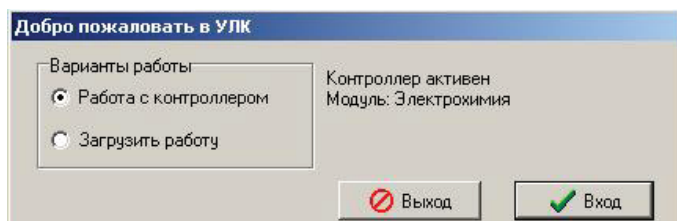


Рис. 5.9. Окно инициализации программы управления

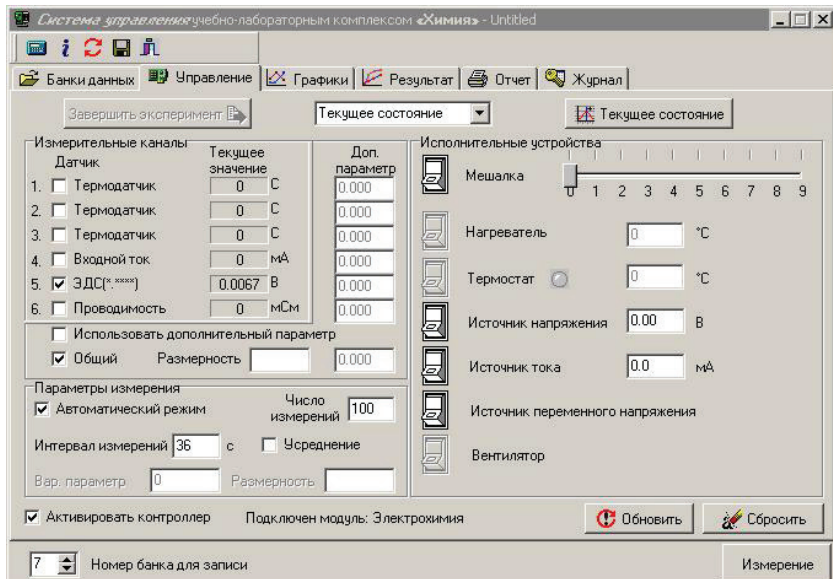


Рис. 5.10. Окно параметров эксперимента

5. Подключают электролитическую ячейку к источнику тока и **нажимают кнопку «Измерение»**. При этом открывается окно обмена данными с контроллером (рис. 5.11).

При проведении электролиза сила тока в цепи определяется косвенным методом, заключающимся в измерении напряжения на эталонном сопротивлении (**24,9 Ом**).

По окончании электролиза отключают электролитическую ячейку от источника питания, выпускают кислоту из электролитического мостика и **аккуратно** вынимают его. Взвешивают катодный сосуд, чтобы убедиться, что объем катодного пространства не изменился (в противном случае необходимо ввести поправку в расчетную формулу, в которой объем жидкости в катодном пространстве до и после электролиза считали неизменным), и устанавливают концентрацию серной кислоты после электролиза.

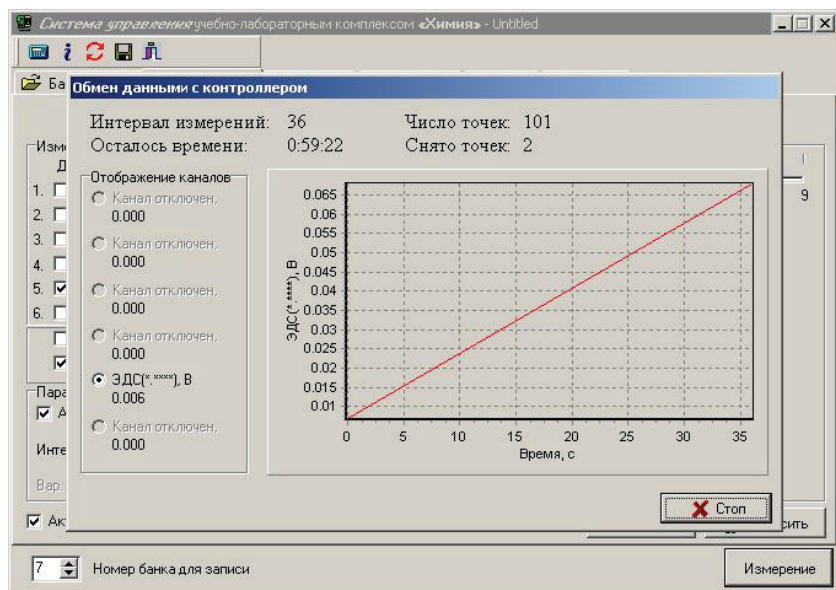


Рис. 5.11. Окно «Обмен данными с контроллером»

Обработка результатов эксперимента

Рассчитывают число переноса ионов водорода по формуле (5.30). Сравнивают полученное значение с табличным, оценивают относительную погрешность измерения.

Оформление результатов

В результате лабораторной работы необходимо оформить отчет, содержащий краткое изложение теоретических основ, хода работы, полученных результатов, включая экспортированные графики, и выводов.

6. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ ЭЛЕКТРОД — ЭЛЕКТРОЛИТ

Краткая теория

При рассмотрении равновесий на границе фаз с участием заряженных частиц фундаментальное значение имеет понятие электрохимического потенциала. Полный дифференциал энергии Гиббса системы, содержащей заряженные частицы, можно представить в виде:

$$dG = -SdT + Vdp + \sum_i \mu_i dn_i + \sum_i z_i F \phi dn_i, \quad (6.1)$$

где S — энтропия, V — объем системы, ϕ — электрический потенциал в той части системы, где находится частица i -сорта, z_i — заряд частицы. Уравнение (6.1) несложно преобразовать к виду:

$$dG = -SdT + Vdp + \sum (\mu_i + z_i F \phi) dn_i = -SdT + Vdp + \sum \eta_i dn_i, \quad (6.2)$$

где $\eta_i = \mu_i + z_i F \phi$ носит название электрохимического потенциала частиц i -сорта.

Условием равновесия в системе с заряженными частицами является равенство электрохимических потенциалов частиц каждого сорта во всех сосуществующих фазах. Так, например, на границе металла M с раствором, содержащим ионы этого же металла, при установлении равновесия происходит выравнивание электро-

химических потенциалов ионов M^{z+} в растворе и в кристаллической решетке металла:

$$M^{z+} (\text{металл}) \rightleftharpoons M^{z+} (\text{раствор}). \quad (6.3)$$

При равновесии: $\eta_{M^{z+}}^M = \eta_{M^{z+}}^P$ или

$$\mu_{M^{z+}}^M + z_+ F \varphi^M = \mu_{M^{z+}}^P + z_+ F \varphi^P. \quad (6.4)$$

Так что гальвани-потенциал на границе металл — раствор соответствующей соли имеет вид:

$$\Delta_p^M \varphi = \varphi^M - \varphi^P = \frac{\mu_{M^{z+}}^P - \mu_{M^{z+}}^M}{z_+ F}. \quad (6.5)$$

Используя известное соотношение зависимости химического потенциала от активности:

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln a_i, \quad (6.6)$$

уравнение (6.5) несложно преобразовать к виду:

$$\Delta_p^M \varphi = \frac{\mu_{M^{z+}}^{OP} - \mu_{M^{z+}}^{OM}}{z_+ F} + \frac{RT}{z_+ F} \ln \frac{a_{M^{z+}}^P}{a_{M^{z+}}^M} = \text{const} + \frac{RT}{z_+ F} \ln \frac{a_{M^{z+}}^P}{a_{M^{z+}}^M}. \quad (6.7)$$

В случае если в качестве электрода взят химически чистый металл, то его активность $a_{M^{z+}}^M = 1$ и уравнение (6.7) упрощается:

$$\Delta_p^M \varphi = \text{const} + \frac{RT}{z_+ F} \ln a_{M^{z+}}^P. \quad (6.8)$$

Уравнение, аналогичное (6.8), в которое, однако, вместо активности входила концентрация ионов в растворе, было впервые получено Нернстом. Уравнение (6.8) — это частный случай уравнения Нернста для отдельного гальвани-потенциала.

Экспериментально можно определить потенциал электрода только относительно какого-либо взятого за электрод сравнения, т. е. разность потенциалов двух электродов, но не потенциал каждого из них. Обычно в качестве условного нуля выбирают потенциал водородного электрода при активности ионов водорода, равной единице, и давлении газообразного водорода, равного 1 атм.

Согласно конвенции, принятой Международным союзом по чистой и прикладной химии (Стокгольм, 1953), схема электрохимической системы записывается следующим образом: сначала указывается материал одного из двух образующих ее электродов, затем примыкающий к нему раствор, далее раствор, контактирующий со вторым электродом, и, наконец, материал второго электрода. При такой схематической записи электрод отделяется от раствора одной вертикальной чертой, а различные растворы — двумя сплошными вертикальными чертами, если диффузионный потенциал между ними полностью устранен, и пунктирной вертикальной прямой — если он остается. Если электрод (или раствор) содержат несколько различных веществ, то их перечисляют, разделяя запятыми. Так, например, запись



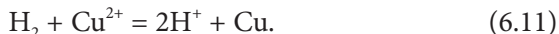
отвечает системе, составленной из водородного электрода, погруженного в раствор соляной кислоты, и металлической меди, опущенной в раствор сульфата меди. Водородный электрод представляет собой платиновую пластину (обычно с развитой поверхностью), омываемую газообразным водородом и опущенную в раствор, содержащий ионы водорода.

ЭДС системы равно потенциалу правого электрода, при условии, что потенциал левого электрода принят за нуль. Т. е. условный электродный потенциал — это ЭДС системы, в которой справа расположен данный электрод, а слева — стандартный водородный электрод. ЭДС и электродный потенциал определяется для такой цепи как:

$$E = \varphi_{\text{прав}} - \varphi_{\text{лев}} = \varphi. \quad (6.10)$$

ЭДС системы считается положительной, если электрический ток внутри цепи течет слева направо; при противоположном

направлении тока ей приписывают отрицательное значение. Реакцию, протекающую в системе, записывают следующим образом:



Реакция, отвечающая потенциалу медного электрода, должна быть записана:



Из опыта известно, что в элементе (6.9) электричество течет слева направо, и, следовательно, ЭДС и условный электродный потенциал медного электрода положительны. В элементе, составленном из водородного и цинкового электродов, ЭДС которого соответствует условному потенциалу последнего в водородной шкале



положительное электричество течет справа налево, и, следовательно, они отрицательны. При составлении цепи



положительное электричество будет протекать слева направо и ЭДС будет положительной, но она уже не будет соответствовать электродному потенциалу цинка.

Уравнения Нернста для вычисления условного потенциала медного и цинкового электродов запишутся соответственно

$$\varphi_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}^0} = \varphi_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}^0}^0 + \frac{RT}{zF} \ln(a_{\text{Zn}^{2+}}) \quad (6.15)$$

$$\varphi_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^0} = \varphi_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^0}^0 + \frac{RT}{zF} \ln(a_{\text{Cu}^{2+}}), \quad (6.16)$$

где $\varphi_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}^0}$ и $\varphi_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^0}^0$ — значения стандартных электродных потенциалов.

ЭДС — важная характеристика гальванического элемента. Из уравнения (6.5) несложно показать, что ЭДС непосредственно связана с термодинамическими свойствами системы:

$$\Delta G = -zFE. \quad (6.17)$$

Из связи энергии Гиббса с другими термодинамическими функциями несложно получить другие уравнения. Температурный коэффициент ЭДС характеризует изменение энтропии ΔS в ходе данной реакции:

$$\left(\frac{dE}{dT} \right)_p = -\frac{1}{zF} \left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T} \right)_p = \frac{\Delta S}{zF}, \quad (6.18)$$

а по уравнению Гиббса — Гельмгольца можно связать ЭДС с тепловым эффектом химической реакции ΔH :

$$E = -\frac{\Delta H}{zF} + T \left(\frac{dE}{dT} \right)_p. \quad (6.19)$$

Стандартное значение ЭДС элемента (E^0) связано с константой равновесия химической реакции K_p уравнением:

$$E^0 = \frac{RT}{zF} \ln K_p. \quad (6.20)$$

По значению ЭДС соответствующего гальванического элемента можно определить число переноса иона, заряд иона, произведение растворимости труднорастворимой соли, ионное произведение воды, коэффициент активности электролита, рН раствора электролита и другие величины.

Так, для измерения рН можно использовать электрод, обратимый по отношению к системе хинон — гидрохинон (х, гх). Равновесие в этой системе описывается следующей реакцией:



Потенциалу этого электрода отвечает уравнение:

$$\varphi_{x/_{\text{ГХ}}} = \varphi_{x/_{\text{ГХ}}}^0 + \frac{RT}{2F} \ln \left(\frac{a_x a_{\text{H}^+}^2}{a_{\text{ГХ}}} \right) \quad (6.22)$$

или

$$\varphi_{x/_{\text{ГХ}}} = \varphi_{x/_{\text{ГХ}}}^0 + \frac{2,303 \cdot RT}{2F} \lg \left(\frac{a_x}{a_{\text{ГХ}}} \right) + \frac{2,303 \cdot RT}{F} \lg a_{\text{H}^+}. \quad (6.23)$$

В раствор, рН которого хотят измерить, вводят хингидрон, который, растворяясь, диссоциирует на хинон и гидрохинон в эквимольном соотношении. Если считать, что отношение концентраций равно отношению активностей

$$\frac{c_x}{c_{\text{ГХ}}} = \frac{a_x}{a_{\text{ГХ}}} = 1, \quad (6.24)$$

то уравнение (6.23) упрощается:

$$\varphi_{x/_{\text{ГХ}}} = \varphi_{x/_{\text{ГХ}}}^0 - 0,059 \text{pH} \quad (6.25)$$

и потенциал такого электрода, называемого обычно хингидронным, будет определяться непосредственно величиной рН раствора.

На практике для определения рН раствора чаще используют стеклянный электрод. Стеклянный электрод обычно представляет собой сосуд из тонкого стекла с повышенной электрической проводимостью, наполненный раствором, в который погружен электрод первого или второго рода.

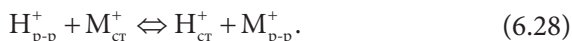
Рассмотрим упрощенную теорию стеклянного электрода. Стеклянный электрод отличается тем, что в потенциалообразующей реакции не участвуют электроны. Электродная реакция на стеклянном электроде представляет собой обмен ионами водорода между раствором и стеклом:



Переход иона водорода из одной фазы в другую эквивалентен перемещению единичного заряда. Поэтому в уравнении для потенциала стеклянного электрода следует принять z равным единице:

$$\varphi_{\text{ст}} = \varphi_{\text{ст}}^0 + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{\text{H}^+}}{a_{\text{H}_{\text{ст}}^+}}. \quad (6.27)$$

Фактически в реакции обмена участвуют также и входящие в состав стекла ионы щелочных металлов:



Реакции обмена отвечает константа обмена:

$$K_{\text{обм}} = \frac{a_{\text{H}_{\text{p-p}}^+} \cdot a_{\text{M}_{\text{ст}}^+}}{a_{\text{H}_{\text{ст}}^+} \cdot a_{\text{M}_{\text{p-p}}^+}}. \quad (6.29)$$

Константа обмена зависит от состава стекла и температуры; для обычных стеклянных электродов при 298 К она равна от 10^{-10} до 10^{-14} . Полагаем, что в стекле данного сорта сумма активностей ионов H^+ и M^+ постоянна, т. е. $a_{\text{H}_{\text{ст}}^+} + a_{\text{M}_{\text{ст}}^+} = a$. Тогда

$$K_{\text{обм}} = \frac{a_{\text{H}_{\text{p-p}}^+} (a - a_{\text{H}_{\text{ст}}^+})}{a_{\text{H}_{\text{ст}}^+} \cdot a_{\text{M}_{\text{p-p}}^+}}, \quad (6.30)$$

откуда

$$\frac{a_{\text{H}_{\text{p-p}}^+}}{a_{\text{H}_{\text{ст}}^+}} = \frac{a_{\text{H}_{\text{p-p}}^+} + K_{\text{обм}} \cdot a_{\text{M}_{\text{p-p}}^+}}{a}. \quad (6.31)$$

Подставляя в выражение для потенциала стеклянного электрода, получаем

$$\varphi_{\text{ст}} = \varphi_{\text{ст}}^0 + \frac{RT}{F} \ln \left(a_{\text{H}_{\text{p-p}}^+} + K_{\text{обм}} + a_{\text{M}_{\text{p-p}}^+} \right) \quad (6.32)$$

или

$$\varphi_{\text{ст}} = \varphi_{\text{ст}}^0 - \text{const} \cdot \lg a_{\text{H}^+_{\text{р-р}}} = \varphi_{\text{ст}}^0 - \text{const} \cdot \text{pH}. \quad (6.33)$$

Таким образом, потенциал стеклянного электрода меняется в зависимости от активности ионов водорода в исследуемом растворе так же, как и потенциал водородного электрода:

$$\varphi_{\text{ст.эл.}} = \varphi_{\text{ст.эл.}}^0 - \text{const} \cdot \text{pH}, \quad (6.34)$$

где $\varphi_{\text{ст.эл.}}^0$ — стандартный потенциал стеклянного электрода, который зависит от сорта стекла и определяется калибровкой электрода по буферным растворам (с известным pH). Для определения pH раствора при помощи стеклянного электрода составляют электрохимический элемент из стеклянного электрода и электрода сравнения. Затем по буферным растворам с известным pH строят калибровочный график: $E = f(\text{pH})$. По калибровочному графику можно определить pH исследуемого раствора, измерив потенциал стеклянного электрода в нем.

В качестве электрода сравнения используют так называемый хлор-серебряный электрод, относящийся к электродам второго рода (металл, покрытый слоем его труднорастворимой соли и погруженный в раствор, содержащий тот же анион, что и труднорастворимое соединение). Схематически он может быть представлен следующим образом:



Равновесие на электроде выражается реакцией:



а его потенциалу отвечает уравнение:

$$\varphi_{\text{AgCl} / \text{Ag}^0, \text{Cl}^-} = \varphi_{\text{AgCl} / \text{Ag}^0, \text{Cl}^-}^0 - 0,0591 \lg(a_{\text{Cl}^-}). \quad (6.37)$$

Лабораторная работа 8

Измерение электродных потенциалов и ЭДС гальванических элементов

Цель работы: измерение ЭДС ячеек, проверка уравнения Нернста.

Аппаратура. Из цинкового, медного и хлор-серебряного электродов составляют соответствующие гальванические элементы. Общая схема ячеек представлена на рис. 6.1 и 6.2. Роль солевого мостика выполняет полоска фильтровальной бумаги, смоченная раствором KCl. Измерение ЭДС гальванических элементов проводится с использованием цифрового вольтметра с высоким внутренним сопротивлением, входящего в состав модуля «Электрохимия» учебно-лабораторного комплекса «Химия».

Приборы и реактивы

1. Измерительная система (модули «Электрохимия» и «Универсальный контроллер» учебно-лабораторного комплекса «Химия»);
2. Датчик температуры;
3. Магнитная мешалка — 2 шт.;

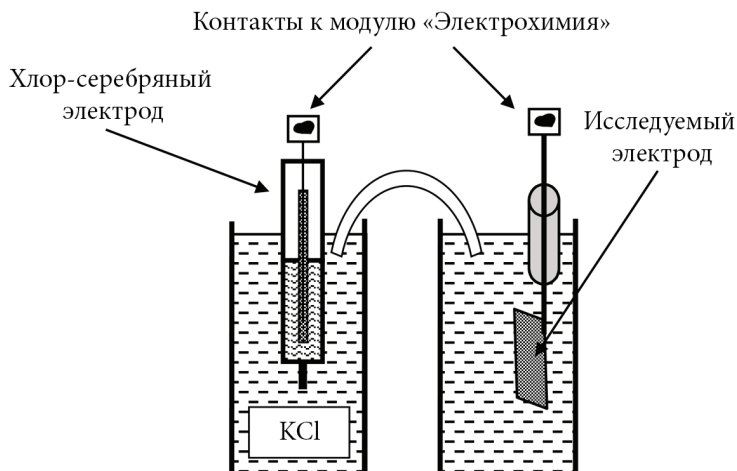


Рис. 6.1. Схема измерительной ячейки с хлор-серебряным электродом

4. Медный и цинковый электроды;
5. Стекланный электрод;
6. Хлор-серебряный электрод сравнения ($E = 201$ мВ);
7. Химические стаканы объемом 50 мл — 2 шт.;
8. Полоски фильтровальной бумаги;
9. Проводники;
10. 1 N растворы сульфата меди CuSO_4 и сульфата цинка ZnSO_4 ;
11. Насыщенный раствор хлорида калия KCl ;
12. Буферные растворы с известным pH;
13. Исследуемый раствор с неизвестным pH;
14. Пипетка на 5 мл;
15. Мерная колба на 50 мл.

Порядок выполнения работы

Подключить датчик температуры к соответствующему разъему (каналы 1–3 контроллера) модуля «Электрохимия» (рис. 6.3). Более положительный электрод (в любом случае это электрод, потенциал которого входит в уравнение для расчета ЭДС элемента со знаком «плюс» — правый электрод при схематической записи гальванического элемента) подключается к каналу 5, а другой электрод —

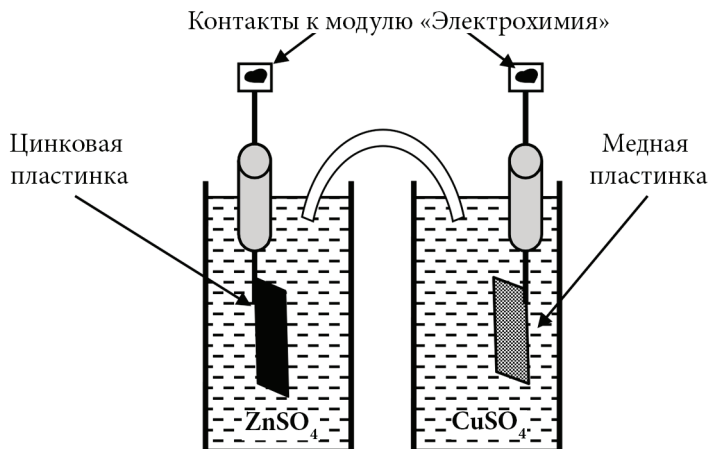


Рис. 6.2. Схема гальванического элемента с медным и цинковым электродами

к разъему с маркировкой $\overset{+}{\ominus}\bar{1}$. Если полярность электродов изменилась в ходе эксперимента или потенциал электрода, входящего в уравнение для расчета ЭДС со знаком «плюс», оказался более отрицательным, чем потенциал второго электрода, то в результате измерения будет фиксироваться потенциал с отрицательным значением. Например, стеклянный электрод подключают к измерительному каналу 5, а хлор-серебряный к разъему $\overset{+}{\ominus}\bar{1}$.

1. Включить контроллер (тумблер включения питания расположен слева, на боковой стороне контроллера) и запустить программу управления elsms2.exe на персональном компьютере.

2. В появившемся окне инициализации («Добро пожаловать в УЛК») необходимо выбрать вариант работы с УЛК — «Работа с контроллером» (рис. 6.4). При правильно подсоединенных модуле и контроллере справа должны быть надписи: «Контроллер активен» и ниже «Модуль: Электрохимия». Затем необходимо войти в программу управления УЛК путем нажатия кнопки «Вход».

3. В окне управления программой соответствие между измерительными каналами и датчиками устанавливается автоматически, необходимо лишь включить используемые в работе датчики.

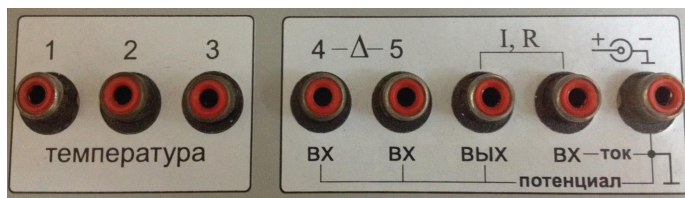


Рис. 6.3. Маркировка разъемов

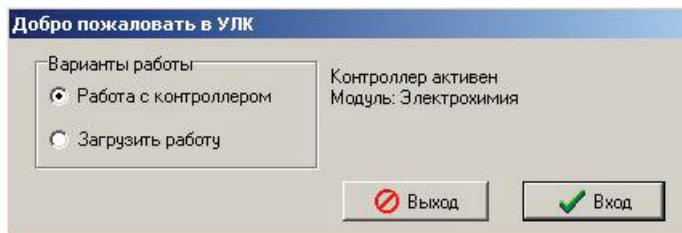


Рис. 6.4. Окно инициализации программы управления

Стаканы наполняют растворами 1 N сульфата цинка ZnSO_4 и 1 N сульфата меди CuSO_4 (~30 мл), опускают в них цинковый и медный электроды соответственно. Третий стакан наполняют насыщенным раствором KCl. Собирают схему измерения, как показано на рис. 6.1). Обеспечивают перемешивание раствора электролита в стакане, установив интенсивность перемешивания на требуемом уровне (рекомендуется — 3) и включив мешалку соответствующей кнопкой. Перед измерением ЭДС гальванического элемента $\text{Zn} \mid \text{ZnSO}_4 \parallel \text{CuSO}_4 \mid \text{Cu}$ отключают мешалку и ждут успокоения раствора. Результат записывают в табл. 6.1. При каждой смене растворов необходимо тщательно промывать измерительную ячейку дистиллированной водой и сушить ее фильтровальной бумагой.

Аналогичное измерение проводят, составив цепь из цинкового (или медного) и хлор-серебряного электродов. Результат записывают в табл. 6.2.

Используя пипетку, переносят 5 мл 1 N раствора сульфата меди CuSO_4 в мерную колбу на 50 мл и разбавляют водой до метки. Раствор тщательно перемешивают. Заменяя стакан с 1 N раствором CuSO_4 на 0,1 N, производят измерения ЭДС аналогично тому, как это описано выше, т. е. измеряют потенциал разбавленного медного электрода относительно неразбавленного цинкового и хлор-серебряного электродов. Далее разбавляют 0,1 N раствора CuSO_4 еще в 10 раз и измеряют ЭДС цепи с 0,01 N раствором сульфата меди и т. д. Аналогично разбавляют 1 N раствора сульфата цинка ZnSO_4 и измеряют его потенциал относительно неразбавленного медного и хлор-серебряного электродов.

Измеренные значения ЭДС сравнивают с теоретически рассчитанными по уравнению Нернста.

Определение рН раствора

Собирают измерительную цепь как на рис. 6.1, используя стеклянный электрод.

Измеряют потенциал стеклянного электрода относительно хлор-серебряного последовательно в двух стандартных буферных растворах с известным значением рН и строят калибровочный график зависимости потенциала стеклянного электрода от рН раствора.

Измеряют потенциал стеклянного электрода относительно хлор-серебряного в исследуемом растворе, полученном у лаборанта. По градуировочному графику определяют рН исследуемого раствора и рассчитывают погрешность, зная истинное значение рН.

Оформление результатов

В результате лабораторной работы необходимо оформить отчет, содержащий краткое изложение теоретических основ, хода работы и полученных результатов.

Таблица 6.1

Результаты измерений и расчетные значения ЭДС
элемента Даниэля — Якоби

Концентрация, г-экв/л		ЭДС (изм.), В	ЭДС (расч.), В	Относительная погреш- ность измерения, %
CuSO ₄	ZnSO ₄			
1	1			
0,1	1			
0,01	1			
1	0,1			
1	0,01			

Таблица 6.2

Результаты измерений и расчетные значения ЭДС
ячеек с хлор-серебряным электродом

Концентрация, г-экв/л	ЭДС (изм.), В	ЭДС (расч.), В	Относительная погреш- ность измерения, %
CuSO ₄	Ag, AgCl KCl CuSO ₄ Cu		
1			
0,1			
0,01			
ZnSO ₄	Zn ZnSO ₄ KCl AgCl, Ag		
1			
0,1			
0,01			

Окончание табл. 6.2

Концентрация, г-экв/л	ЭДС (изм.), В	ЭДС (расч.), В	Относительная погреш- ность измерения, %
Ag, AgCl KCl стеклянный электрод			

7. ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА

Краткая теория

Скорость гомогенной химической реакции определяется изменением количества какого-либо вещества в единице объема за единицу времени. Изменение количества данного вещества в системе за единицу времени можно выразить производной dn/dt , где n — число молей вещества, а t — время. Обозначим через V объем системы, тогда мгновенная (истинная) скорость реакции выразится соотношением:

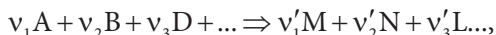
$$W = \pm \frac{1}{V} \cdot \frac{dn}{dt}. \quad (7.1)$$

Это выражение используют со знаком «+», если скорость определяется по образующемуся в реакции веществу, и со знаком «–», если скорость реакции определяется по расходуемому в реакции веществу. Таким образом, скорость реакции всегда положительна. Для реакции, проходящей в системе постоянного объема, выражение скорости примет вид:

$$W_i = \pm \frac{dc_i}{dt}, \quad (7.2)$$

где c_i — концентрация i -го вещества, W_i — скорость реакции по i -му веществу.

Если в системе протекает реакция с участием нескольких веществ, например:



то для однозначного определения скорости реакции достаточно следить за концентрацией какого-либо одного вещества. Изменение концентрации других участников реакции можно найти по соотношениям их стехиометрических коэффициентов

$$W = -\frac{1}{\nu_1} \frac{dc_A}{dt} = -\frac{1}{\nu_2} \cdot \frac{dc_B}{dt} = \dots = \frac{1}{\nu'_1} \cdot \frac{dc_M}{dt} \quad (7.3)$$

Скорость реакции зависит от концентрации, природы реагирующих веществ, температуры, среды, в которой протекает реакция, от присутствия катализатора и его концентрации.

Зависимость скорости реакции от концентрации выражается основным законом кинетики: *скорость реакции в каждый момент времени пропорциональна произведению концентраций реагирующих веществ, возведенных в некоторые степени*. Для реакции приведенной выше, основной закон кинетики запишется в виде:

$$W_A = -\frac{dc_A}{dt} = k \cdot c_A^p c_B^q c_D^r, \quad (7.4)$$

где k — *константа скорости реакции*. Константа скорости не зависит от концентрации, различна для разных реакций и сильно зависит от температуры. Физический смысл константы скорости легко найти, если $c_A = c_B = c_D = 1$, то

$$W = k, \quad (7.5)$$

т. е. k — это скорость реакции при концентрациях реагирующих веществ, равных 1. Поэтому ее называют *удельной скоростью реакции*.

Сумма всех показателей степеней при концентрациях в выражении основного закона — это общий кинетический порядок реакции (n):

$$n = p + q + r. \quad (7.6)$$

Какой-либо показатель степени, взятый в отдельности (p, q, r), называется *порядком реакции по данному веществу*. При изучении кинетики реакции обычно классифицируют по признаку кинетического порядка:

$$n = 0, \quad -\frac{dc}{dt} = k_0 \quad (\text{нулевой порядок}),$$

$$n = 1, \quad -\frac{dc}{dt} = k_1 c \quad (\text{первый порядок}),$$

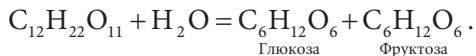
$$n = 2, \quad -\frac{dc}{dt} = k_2 c^2 \quad (\text{второй порядок}),$$

$$n = 3, \quad -\frac{dc}{dt} = k_3 c^3 \quad (\text{третий порядок}).$$

С общим кинетическим порядком выше третьего практически встречаться не приходится. На практике порядок реакции часто бывает дробным, что объясняется сложным механизмом протекания реакции. Порядок реакции выражает лишь зависимость скорости реакции от концентрации реагирующих веществ и не дает никаких указаний об истинном механизме реакции. Механизм реакции может быть чрезвычайно сложным, а сама реакция многоступенчатой. Каждый элементарный акт сложной реакции можно характеризовать понятием *молекулярность*. Это число молекул, участвующих в одном элементарном акте взаимодействия. Молекулярность и порядок реакции совпадают в редких случаях — только для простейших реакций или когда одна из стадий, молекулярность которой совпадает с числом молекул, участвующих в реакции по уравнению реакции, является лимитирующей, т. е. определяет скорость всего процесса в целом.

Установлено, что в ряде случаев по кинетическому уравнению мономолекулярной реакции протекают реакции, по существу не являющиеся мономолекулярными. Такие реакции называются псевдомономолекулярными. В качестве примера такой реакции

рассмотрим реакцию инверсии тростникового сахара. Она протекает по уравнению:



Данная реакция катализируется ионами водорода. Элементарным актом химической реакции является взаимодействие молекулы сахара с молекулой воды, т. е. по существу реакция бимолекулярна. По закону действия масс скорость этой реакции определяется уравнением:

$$W = kC_{\text{сах}}C_{\text{H}_2\text{O}}.$$

Однако ввиду того, что в разбавленном растворе концентрация воды практически постоянна, данное уравнение можно переписать:

$$W = k'C_{\text{сах}},$$

где $k' = kC_{\text{H}_2\text{O}}$.

Тогда

$$W = -\frac{dC_{\text{сах}}}{dt} = k' \cdot C_{\text{сах}};$$

интегрируя это уравнение, получим:

$$\ln \frac{C_{\text{сах}}}{C_{\text{сах}}^0} = -k' \cdot t,$$

где $C_{\text{сах}}$ и $C_{\text{сах}}^0$ — текущая и начальная концентрации сахара.

Примером реакции, которую можно описать кинетическим уравнением второго порядка, является процесс омыления уксусно-этилового эфира (этилацетата):



Данная реакция протекает практически до конца, поэтому может считаться односторонней. Скорость ее пропорциональна концентрации эфира и щелочи, и определяется уравнением:

$$W = -\frac{dc_A}{dt} = k(a-x)(b-x), \quad (7.7)$$

где a — начальная концентрация щелочи, b — начальная концентрация эфира, x — количество щелочи и эфира, израсходованных к моменту времени t , $(a - x)$ — концентрация щелочи в данный момент времени, $(b - x)$ — концентрация эфира в данный момент времени.

В интегральной форме уравнение примет вид:

$$\frac{1}{a-b} \ln \frac{b(a-x)}{a(b-x)} = kt. \quad (7.8)$$

Важнейшим параметром, от которого зависит константа скорости химической реакции, является температура. Скорости подавляющего большинства реакций с повышением температуры увеличиваются. Для описания температурной зависимости константы скорости наиболее широкое применение получила эмпирическая формула Аррениуса. Эта формула имеет вид:

$$k = A \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right), \quad (7.9)$$

где A — предэкспоненциальный множитель, E_a — энергия активации, R — универсальная газовая постоянная, T — абсолютная температура.

Если известны значения константы скорости при двух и более температурах, можно определить энергию активации и предэкспоненциальный множитель. Из формулы

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT} \quad (7.10)$$

следует, что тангенс угла наклона в координатах $\ln k - 1/T$ этой линии будет равен $-E_a/R$, а точка пересечения прямой линии с осью ординат даст значение $\ln A$.

Лабораторная работа 9

Определение скорости реакции разложения мочевины

Цель работы: определение константы скорости и энергии активации реакции разложения мочевины в водном растворе.

Аппаратура. Измерение скорости реакции сводится к определению зависимости концентрации вещества, участвующего в реакции, от времени. Применяемые в кинетике для этой цели методы условно можно разделить на химические и физические. *Химические методы* дают непосредственно абсолютные значения концентраций, но они менее удобны, так как связаны с отбором проб в различные моменты времени, необходимостью «замораживания» процесса вследствие долгой аналитической процедуры и т. п. В *физических методах* анализа измеряется какое-либо физическое свойство реакционной смеси, непосредственно связанное с концентрациями реагирующих веществ и продуктов, изменяющееся в ходе реакции. К таким свойствам можно отнести: давление и объем — для газовых реакций; оптические свойства, электропроводность, вязкость, теплопроводность и др. Преимущество физических методов в их быстрой. Часто такие измерения производятся прямо в реакционном сосуде, так что отпадает необходимость в отборе проб и связанные с этой операцией ошибки. Обычно физические измерения никак не влияют на состояние системы. При этом часто можно применять непрерывную автоматическую запись изменения свойства системы. Однако физические методы не дают непосредственно абсолютных значений концентрации. Могут появиться ошибки, связанные с переводом значения измеряемого свойства в концентрацию. Например, при спектроскопическом изучении малые количества сильно-окрашенных загрязнений или побочных продуктов могут сильно исказить картину. Поэтому для детального изучения кинетики какой-либо реакции полезно применять несколько методов. Если реакция происходит с изменением числа или типа ионов и связана с изменением электрического сопротивления, то за ее ходом можно следить, измеряя электрическое сопротивление раствора.

Например, мочевины в водных растворах при температуре 40 °С и выше изомеризуется в цианат аммония, который, взаимодействуя с водой, превращается в карбонат аммония и далее — в аммиак и углекислый газ. В результате образования диссоциирующего на ионы карбоната из недиссоциируемой мочевины электропроводность раствора со временем растет. Это позволяет измерять скорость реакции, поскольку увеличение электропроводности можно считать пропорциональным концентрации разложившейся мочевины или концентрации конечного продукта. Скорость данной реакции описывается кинетическим уравнением первого порядка.



Приборы и реактивы

1. Модули «Термостат» и «Универсальный контроллер» учебно-лабораторного комплекса «Химия»;
2. Электроды;
3. Датчик температуры;
4. Магнитная мешалка;
5. Устройство сброса образцов;
6. Мочевина;
7. Химический стакан на 100 мл;
8. Плоскодонная колба на 250 мл;
9. Мерный цилиндр на 100 мл;
10. Водяная баня с обратным холодильником.

Порядок выполнения работы

1. Термостат наполнить дистиллированной водой (~100 мл) и установить в него химический стакан с 75 мл дистиллированной воды. Термостат закрыть крышкой с укрепленными в ней датчиком температуры и электродами электрохимической ячейки.

2. Подключить датчик температуры к соответствующему разъему (каналы 1–2 контроллера) модуля «Термостат» (рис. 7.1). Элек-

троды электрохимической ячейки подключаются к разъему «I, R» без учета полярности.

3. Включить контроллер (тумблер включения питания расположен слева, на боковой стороне контроллера) и запустить программу управления elsms2.exe на персональном компьютере.

4. В появившемся окне инициализации («Добро пожаловать в УЛК») необходимо выбрать вариант работы с УЛК — «Работа с контроллером» (рис. 7.2). При правильно подсоединенных модуле и контроллере справа должны быть надписи: «Контроллер активен» и ниже «Модуль: Термостат». Затем необходимо войти в программу управления УЛК путем нажатия кнопки «Вход».

5. В окне управления программой соответствие между измерительными каналами и датчиками устанавливается автоматически, необходимо лишь включить используемые в работе датчики. Значение проводимости в группе элементов «Измерительные каналы» появится после включения «Источника переменного напряжения» в группе элементов «Исполнительные устройства».

6. Необходимо установить температуру термостата (40–80 °С по указанию лаборанта) в группе элементов «Исполнительные

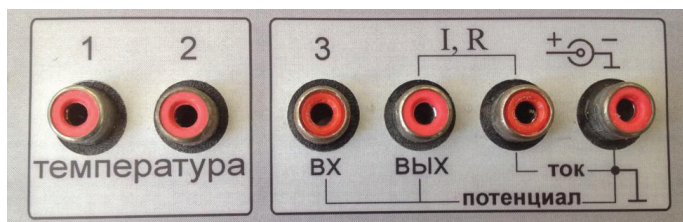


Рис. 7.1. Маркировка разъемов

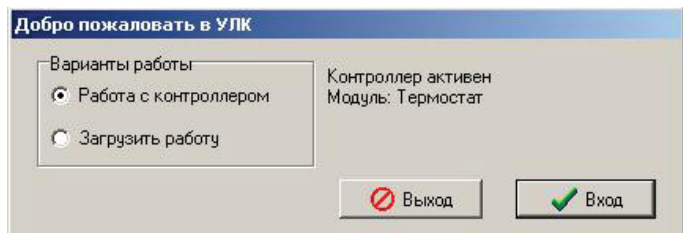


Рис. 7.2. Окно инициализации программы управления

устройства» и включить нагрев кнопкой «Термостат» (см. рис. 7.3). Для быстрого термостатирования измерительной системы обеспечивают перемешивание воды в стакане, установив интенсивность перемешивания на требуемом уровне (рекомендуется — 3) и включив мешалку соответствующей кнопкой.

Также нужно ввести температуру проведения эксперимента в качестве дополнительного параметра. Для этого в группе элементов «Дополнительный параметр» необходимо включить поле «Использовать дополнительный параметр», включить пункт «Общий» и в поле «Значение» указать заданную температуру. Размерность указывается в соответствующем поле.

7. Установить число измерений 100 и интервал между измерениями 36 с.

8. Когда температура в реакционном пространстве достигнет заданного уровня, можно начинать проведение эксперимента. В отверстие крышки вставить устройство сброса образцов, в которое предварительно насыпано 1 г измельченной мочевины, и дожидаться

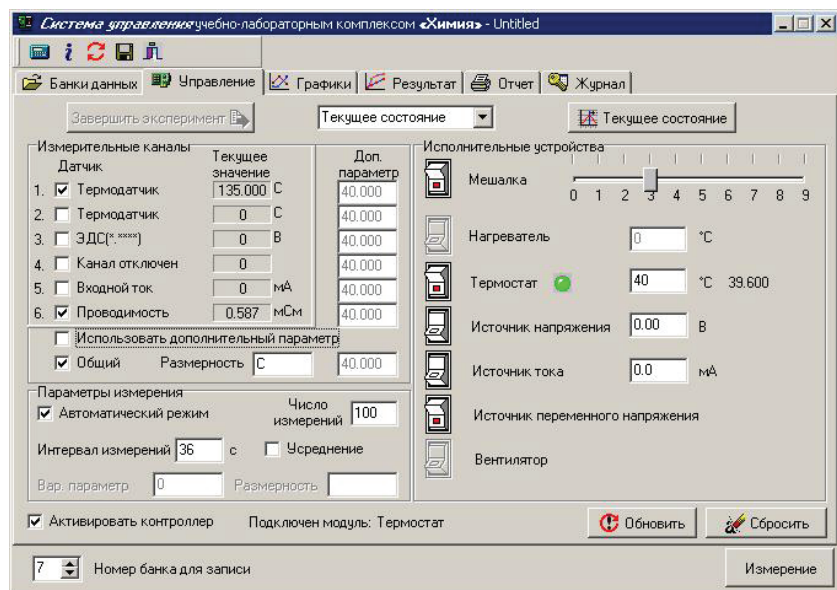


Рис. 7.3. Окно параметров эксперимента

выхода системы на стационарный режим (равномерный ход температуры). Через 2 минуты после начала растворения мочевины включить перемешивание и **нажать кнопку «Измерение»**. При этом открывается окно обмена данными с контроллером (рис. 7.4). По завершении эксперимента измерительную систему промывают дистиллированной водой и высушивают ее фильтровальной бумагой.

9. **Одновременно** с этими измерениями аналогичную смесь в течение часа нагревают на водяной бане с обратным холодильником при 85–90 °С. При этом реакция разложения мочевины в водном растворе пройдет до конца. Охладив раствор до комнатной температуры, наливают его в измерительную систему, нагревают до заданной температуры и определяют электропроводность σ_{∞} .

Обработка результатов эксперимента

В ходе реакции разложения мочевины в водном растворе происходит увеличение электропроводности. Таким образом, за время течения реакции электропроводность изменится от величины σ_0 до величины σ_{∞} , т. е. на величину $(\sigma_0 - \sigma_{\infty})$, пропорциональную

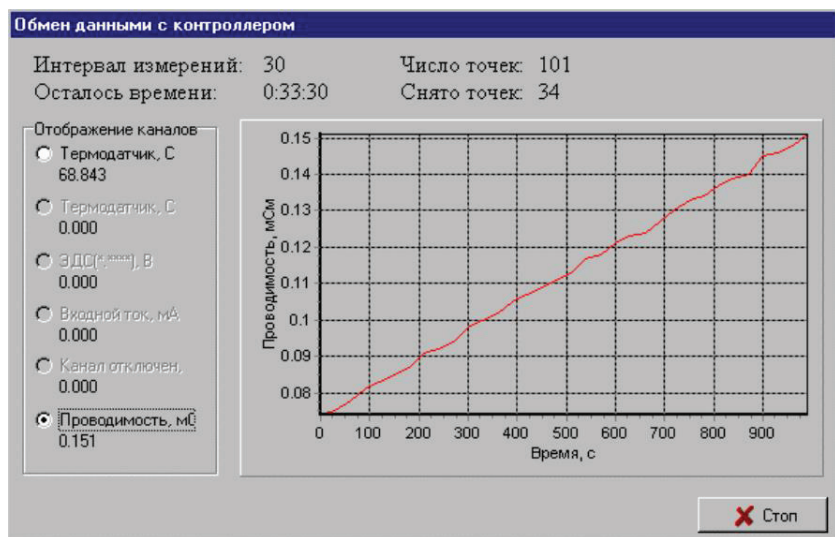


Рис. 7.4. Окно «Обмен данными с контроллером»

исходной концентрации раствора мочевины. Концентрация же мочевины в каждый момент времени пропорциональна величине $(\sigma_t - \sigma_\infty)$. Следовательно, кинетическое уравнение реакции разложения мочевины в водном растворе может быть записано следующим образом:

$$\ln \left(\frac{\sigma_0 - \sigma_\infty}{\sigma_t - \sigma_\infty} \right) = k \cdot t. \quad (7.14)$$

Значение $\ln(\sigma_0 - \sigma_\infty)$ нужно найти, построив график в координатах $\ln(\sigma_t - \sigma_\infty) - t$ и экстраполировав величину $\ln(\sigma_t - \sigma_\infty)$ до времени $t = 0$ графическим или аналитическим путем.

1. После проведения всех измерений получим первичный график зависимости электропроводности от времени, хранящийся в памяти. Для его построения необходимо перейти в окно «Графики» (см. рис. 7.5, 7.6). Добавление графика осуществляется нажатием кнопки [зеленый «плюс»]. В специальном окне, в котором опреде-

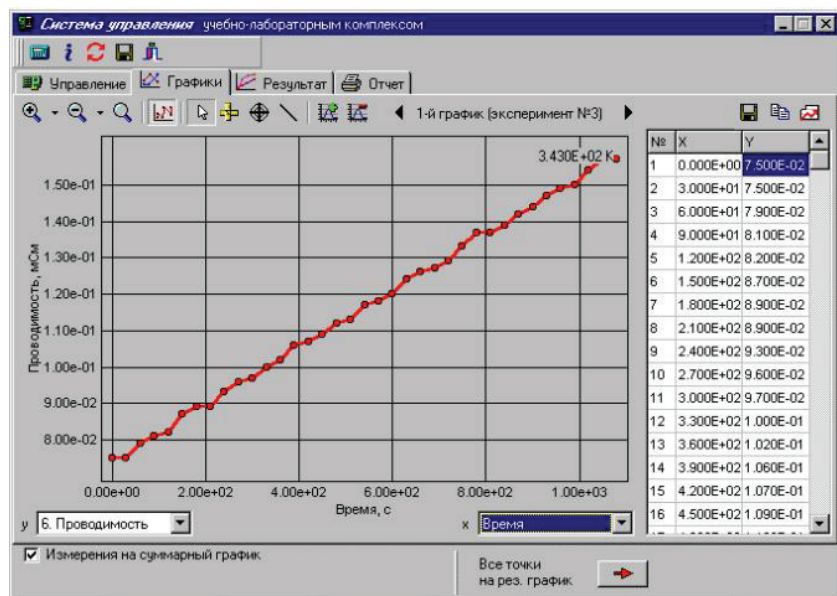


Рис. 7.5. Окно «Графики»

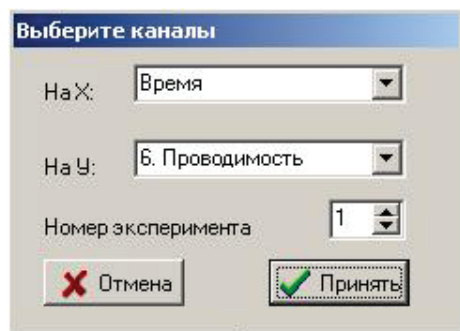





Рис. 7.6. Окно выбора соответствия между координатами графика и данными

ляется соответствие между координатами графика и данными, полученными на измерительных каналах, необходимо выбрать для оси абсцисс (X) «Время», а для оси ординат (Y) — требуемый канал.

2. Далее необходимо линеаризовать полученную зависимость. Для этого все точки первичного графика передаются на результирующий график путем нажатия соответствующей кнопки в нижней части окна первичных графиков. При этом происходит автоматическое переключение программы на соответствующее окно.

3. Линеаризация проводится путем замены переменной Y (ордината преобразованной зависимости) на соответствующую функцию от исходной переменной y (ордината исходной зависимости). Теоретически прямая линия должна получаться в координатах $\ln(\sigma_{\infty} - \sigma_t)$ от t , поэтому в соответствующем поле преобразования ординаты вводится: \ln («значение σ_{∞} » — y) (рис. 7.7).

4. Расчет параметров линейной регрессии производится по методу наименьших квадратов (МНК). Для этого на управляющей палитре в верхней части окна нажимается кнопка с пиктограммой линейного графика  (с подсказкой «Прямая линия по МНК»). Появляется окно «Линейный МНК» (рис. 7.8), в котором устанавливается диапазон точек для расчета прямой, в случае, когда линейность наблюдается только в ограниченном диапазоне графика и необходимо проведение расчета только в линейном диапазоне. Выпадающие точки могут быть исключены из расчета в таблице значений результирующего графика простым кликом «мышки».

5. Полученные графики необходимо сохранить с учетом выбранного масштаба и элементов оформления (копировать таблицу в буфер , копировать график в буфер ).

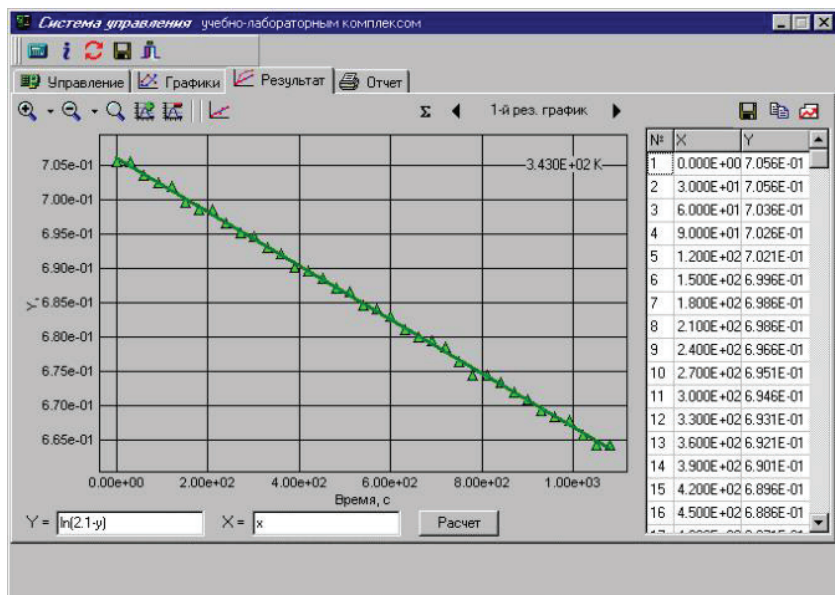


Рис. 7.7. Окно «Результат»

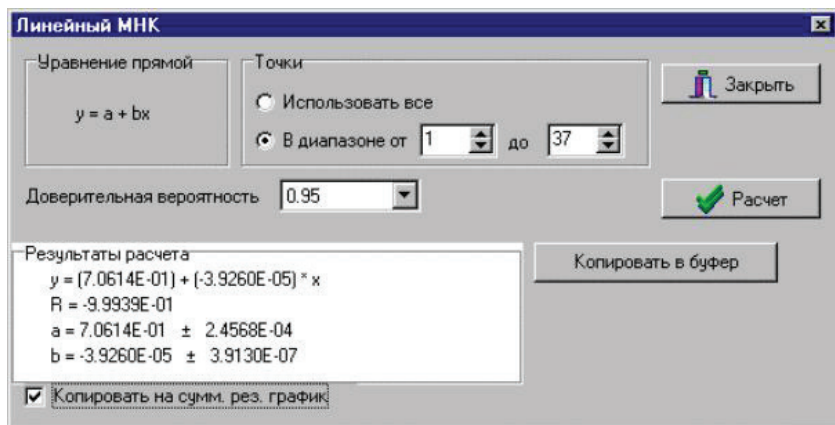


Рис. 7.8. Окно «Линейный МНК»

Далее по угловому коэффициенту прямой $\ln(\sigma_\infty - \sigma_t) - f(t)$ рассчитывают константу скорости реакции. Затем, используя значение константы скорости реакции, определяют время полураспада мочевины по формуле:

$$\tau_{1/2} = \frac{\ln 2}{k_{\text{cp}}}.$$

Кроме того необходимо построить график зависимости $\ln k - 1/T$ и рассчитать энергию активации реакции разложения мочевины в водном растворе.

Оформление результатов

В результате лабораторной работы необходимо оформить отчет, содержащий краткое изложение теоретических основ, хода работы, полученных результатов, включая экспортированные графики, и выводов.

Лабораторная работа 10 **Определение скорости реакции инверсии** **тростникового сахара**

Цель работы: определение константы скорости реакции инверсии тростникового сахара.

Аппаратура. Измерение скорости реакции сводится к определению зависимости концентрации вещества, участвующего в реакции, от времени. Применяемые в кинетике для этой цели методы условно можно разделить на химические и физические. *Химические методы* дают непосредственно абсолютные значения концентраций, но они менее удобны, так как связаны с отбором проб в различные моменты времени, необходимостью «замораживания» процесса вследствие долгой аналитической процедуры и т. п. В *физических методах* анализа измеряется какое-либо физическое свойство реакционной смеси, непосредственно связанное с концентрациями реагирующих веществ и продуктов, изменяющееся в ходе реакции. К таким свойствам можно отнести: давление и объем — для газо-

вых реакций; оптические свойства, электропроводность, вязкость, теплопроводность и др. Преимущество физических методов в их быстроте. Часто такие измерения производятся прямо в реакционном сосуде, так что отпадает необходимость в отборе проб и связанные с этой операцией ошибки. Обычно физические измерения никак не влияют на состояние системы. При этом часто можно применять непрерывную автоматическую запись изменения свойства системы. Однако физические методы не дают непосредственно абсолютных значений концентрации. Могут появиться ошибки, связанные с переводом значения измеряемого свойства в концентрацию. Например, при спектроскопическом изучении малые количества сильноокрашенных загрязнений или побочных продуктов могут сильно исказить картину. Поэтому для детального изучения кинетики какой-либо реакции полезно применять несколько методов.

За ходом реакции инверсии тростникового сахара удобно следить по изменению угла вращения плоскости поляризации света раствором сахара, так как сахар оптически активен. Величина угла вращения плоскости поляризации пропорциональна концентрации сахара в растворе:

$$\alpha = [\alpha] \cdot l \cdot C,$$

где α — угол вращения, $[\alpha]$ — удельное вращение, l — толщина слоя, C — концентрация сахара. При неизменных во время опыта значениях $[\alpha]$ и l , $\alpha = C \cdot \text{const}$.

Приборы и реактивы

1. Поляриметр круговой СМ-3;
2. Кювета для измерений;
3. Колба на 50 мл;
4. Пипетки на 20 мл;
5. Раствор HCl ~10 %;
6. Реакционный сосуд — колба на 100 мл;
7. Водяная баня с обратным холодильником;
8. Сахароза.

Порядок выполнения работы

Измерение угла вращения плоскости поляризации проводят на круговом поляриметре СМ-3.

1. Поляриметрическую трубку наполняют дистиллированной водой и вкладывают в камеру прибора (перед измерением дать прибору прогреться 20 мин). Вращением расположенного снизу винта (1) (см. рис. 7.9) добиваются равной освещенности обоих полей светового круга. Замечают, какому делению шкалы это соответствует. Полученный результат записывают. (Необходимо каждое измерение проделывать 3 раза и брать среднее значение.)

Если условие одинаковой освещенности полей светового круга не соответствует нулю на шкале прибора, за нуль следует принять найденное экспериментальное значение. Величину углов вращения плоскости поляризации следует определять с учетом этой поправки.

Примечание: вращением ручки поляриметра можно уравнивать яркости полей сравнения при бóльших и меньших яркостях, но измерения необходимо проводить только при чувствительном положении анализатора, которое характеризуется тем, что:



Рис. 7.9. Поляриметр СМ-3:

1 — измерительный винт; 2 — окуляр; 3 — шкала

- поля сравнения уравнены при меньших яркостях;
- незначительное вращение ручки вызывает резкое нарушение равенства яркостей полей сравнения.

Если раствор в кювете поляриметра вращает плоскость поляризации вправо, то угол вращения равен отсчету по шкале прибора за вычетом нулевой поправки.

Если раствор в кювете левовращающий, то угол вращения равен отсчету по шкале прибора минус нулевая поправка, минус 360° .

Порядок заполнения кюветы

Перед началом измерений необходимо хорошо промыть кювету дистиллированной водой. Кювета наполняется раствором до тех пор, пока на верхнем ее конце не появится выпуклый мениск жидкости. Этот мениск сдвигается в сторону при помощи покровного стекла. Затем на покровное стекло положить резиновую прокладку, прижать втулкой и затянуть гайкой (см. рис. 7.10). Гайку затянуть так, чтобы не было натяжений в покровных стеклах и кювета не подтекала.

После наполнения кюветы исследуемым раствором покровные стекла с наружной стороны должны быть тщательно протерты мягкой салфеткой.

В кювете не должно оставаться пузырьков воздуха. Если они имеются, то их необходимо наклонами завести в утолщенную часть кюветы, чтобы они не мешали наблюдению.

2. В колбе емкостью 50 мл приготовить 20%-й раствор сахара. Из этой колбы пипеткой отбирают 20 мл раствора сахарозы, вливают



Рис. 7.10. Кювета поляриметра:
1 — покровное стекло; 2 — втулка; 3 — гайка

раствор в сухую колбу на 100 мл и смешивают его с 20 мл раствора 10%-й соляной кислоты.

Время смешения записывают немедленно, оно является временем начала реакции инверсии.

Приготовленную смесь быстро наливают в поляриметрическую трубку, устанавливают трубку в поляриметр и делают первое измерение (вид шкалы поляриметра приведен на рис. 7.11), записав время. Второе измерение нужно сделать через 10 мин от начала опыта, третье — через 20 мин, далее измерения делать через каждые 20 мин в течение двух часов.

Оставшуюся в колбе смесь раствора сахара и кислоты сразу же начинают нагревать с обратным холодильником в термостате при температуре 70–80 °С. При этом реакция инверсии пройдет практически до конца. Охладив раствор до комнатной температуры, вливают его в поляриметрическую трубку и делают последнее измерение.

Обработка результатов эксперимента

Исходный раствор сахара вращает плоскость поляризации света вправо. В ходе реакции концентрация сахара уменьшается и плоскость поляризации постепенно поворачивается влево, т. е. образующаяся фруктоза обладает левым оптическим вращением, более сильным, чем правое вращение глюкозы. Таким образом, за время течения реакции плоскость поляризации изменится от величины α_0 до величины α_∞ , т. е. на величину $(\alpha_0 - \alpha_\infty)$, пропорциональную исходной концентрации раствора сахара. Концентрация же сахара в каждый момент времени пропорциональна величине $(\alpha_t - \alpha_\infty)$. Следовательно, кинетическое уравнение реакции инверсии может быть записано следующим образом:

$$\ln \left(\frac{\alpha_0 - \alpha_\infty}{\alpha_t - \alpha_\infty} \right) = k \cdot t.$$

Значение $\ln(\alpha_0 - \alpha_\infty)$ нужно найти, построив график в координатах $\ln(\alpha_t - \alpha_\infty)$ — t и экстраполировав величину $\ln(\alpha_t - \alpha_\infty)$ до времени $t = 0$ графическим или аналитическим путем (см. рис. 7.12).

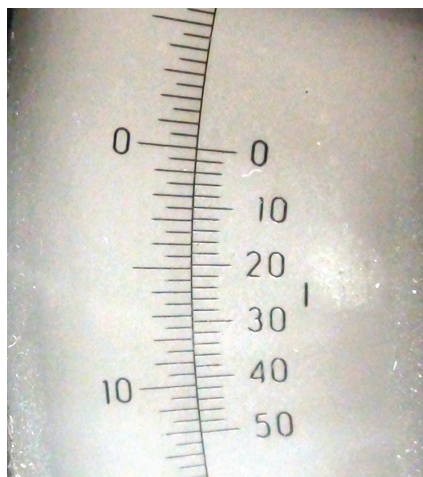


Рис. 7.11. Шкала поляриметра

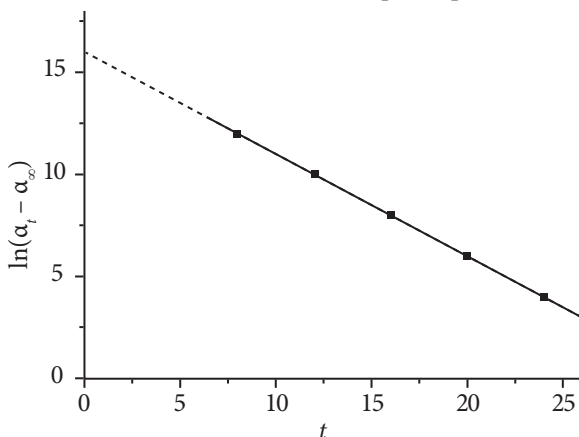


Рис. 7.12. Обработка результатов эксперимента

Для каждого момента времени рассчитывают константу скорости и берут среднее из всех полученных значений. Используя среднее значение константы скорости инверсии, необходимо рассчитать время полураспада сахара по формуле:

$$\tau_{1/2} = \frac{\ln 2}{k_{\text{сп}}}.$$

Оформление результатов

В результате лабораторной работы необходимо оформить отчет, содержащий краткое изложение теоретических основ, хода работы, полученных результатов, включая экспортированные графики, и выводов.

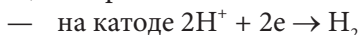
8. ОСНОВЫ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЙ КИНЕТИКИ

Краткая теория

При пропускании постоянного тока через раствор, электролит претерпевает химическое разложение в результате реакций окисления и восстановления, протекающих на электродах. Электролиз с инертными электродами, в зависимости от химической природы электролита, сопровождается либо разрядом катионов и анионов, либо реакциями с участием молекул растворителя. Для начала электролиза к электродам необходимо приложить некоторое минимальное напряжение, называемое *напряжением разложения*.

Рассмотрим, как изменяется сила тока при увеличении напряжения, подаваемого на инертные электроды. Пусть два платиновых электрода погружены в раствор HCl. Будем постепенно увеличивать напряжение. Сначала, при малом напряжении, тока в цепи почти нет. Увеличение напряжения очень мало увеличивает силу тока. На электродах не наблюдается выделение H_2 и Cl_2 — продуктов электролиза. Только когда напряжение достигнет некоторой определенной величины, сила тока сильно возрастает, и на электродах начинает наблюдаться выделение продуктов электролиза.

Форма кривой $I — E$ может быть объяснена следующим образом. При электролизе с платиновыми электродами раствора HCl электродные реакции выделения водорода и хлора запишутся следующим образом:



— на аноде $2\text{Cl}^- \rightarrow \text{Cl}_2 + 2\text{e}$.

При включении тока и подаче на электролизер небольшого напряжения (например, E_f) наблюдается сначала резкий скачок, а затем быстрое падение тока до очень малых его значений I_f . Это связано с тем, что на электродах появляются продукты электролиза, они перестают быть инертными и становятся один хлорным, а другой водородным. Между такими электродами, представляющими собой гальваническую пару (Pt) $\text{H}_2|\text{HCl}|\text{Cl}_2$ (Pt), возникает электродвижущая сила поляризации E_n , направленная противоположно приложенному извне напряжению E_f . Вследствие этого сила тока, проходящего через электролизер, имеет небольшое значение и определяется из уравнения

$$I_f = \frac{E_f - E_n}{R}, \quad (8.1)$$

где R — сопротивление электролита.

Дальнейшее повышение приложенного напряжения сопровождается ростом силы тока и количества продуктов электролиза на электродах. Поскольку при этом возрастает ЭДС поляризации, то в соответствии с уравнением (8.1) происходит незначительное увеличение силы тока. Так будет продолжаться до тех пор, пока при определенном напряжении количества водорода и хлора на электродах не станут достаточными для выделения газов в виде пузырьков в атмосферу. Начиная с этого момента, концентрация газообразных продуктов электролиза на поверхности электродов увеличиваться больше не будет и ЭДС поляризации достигнет своей максимальной величины $(E_n)_{\max}$. Последующее увеличение приложенного напряжения приведет к резкому увеличению силы тока, причем он будет расти линейно с повышением E согласно уравнению

$$IR = E - (E_n)_{\max}. \quad (8.2)$$

Так как напряжению разложения соответствует ток очень малой силы, то из уравнения (8.2) следует:

$$E_p \cong (E_n)_{\max}. \quad (8.3)$$

Если бы при конечных значениях силы тока электролиз осуществлялся при равновесных потенциалах электродов, то минимальное напряжение, необходимое для начала электролиза, было бы равно:

$$(E_p)_{\min} = \varphi_{\text{кат}} - \varphi_{\text{ан}}. \quad (8.4)$$

Однако вследствие того, что электродные реакции на катоде и аноде, а также подвод реагентов и отвод продуктов реакции к поверхности электродов протекают с конечными скоростями, прохождение тока через электрохимическую систему сопровождается концентрационной и/или электрохимической поляризацией электродов, и напряжение разложения будет превышать E_{\min} . Явление сдвига потенциала при прохождении тока относительно его равновесного значения называют поляризацией электродов или перенапряжением.

Таким образом, напряжение разложения складывается из нескольких составляющих — равновесных потенциалов для процессов, протекающих на катоде и аноде, перенапряжения, возникающего на катоде и аноде, и омического падения напряжения:

$$E_p = (\varphi_{\text{кат}} + \eta_{\text{кат}}) - (\varphi_{\text{ан}} + \eta_{\text{ан}}) + IR. \quad (8.5)$$

Напряжение разложения электролита может быть определено по графику зависимости силы тока от приложенного напряжения (рис. 8.1).

Поскольку поляризация электродов связана с замедленностью какой-либо из стадий процесса, полезно разделить концентрационную и электрохимическую поляризацию.

Концентрационная поляризация электродов связана с замедленностью процессов подвода и отвода участников электрохимической реакции. Перенос реагирующих веществ может осуществляться по трем механизмам, основным из которых является диффузия.

Рассмотрим электрод первого рода, на котором при катодной поляризации (смещении потенциала в отрицательную сторону) происходит процесс восстановления:



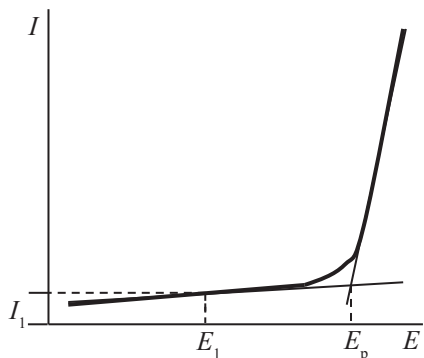


Рис. 8.1. Зависимость тока от напряжения при разложении электролита

При этом концентрация ионов M^{z+} вблизи поверхности электрода (c_s) становится меньше, чем в глубине раствора (c_0), а потенциал электрода может быть представлен следующим образом:

$$\varphi = \varphi^0 + \frac{RT}{zF} \ln c_s. \quad (8.7)$$

Сдвиг потенциала относительно равновесного значения (катодная поляризация) в этом случае называется *концентрационной поляризацией* электрода:

$$\Delta\varphi = \varphi - \varphi_{\text{равн}} = \frac{RT}{zF} \ln \frac{c_s}{c_0}. \quad (8.8)$$

Появляющийся градиент концентрации приведет к возникновению переноса катионов из глубины раствора к поверхности электрода. Предположим, что процесс восстановления происходит быстро, а лимитирующей стадией электродной реакции в целом является подвод ионов M^{z+} к поверхности. Тогда скорость будет определяться плотностью потока диффузии

$$J_{\text{диф}} = -D \frac{dc}{dx} = D \frac{c_0 - c_s}{\delta}, \quad (8.9)$$

где δ — толщина диффузионного слоя.

Плотность тока, связанная с переносом ионов M^{z+} можно считать как:

$$i = zFJ_{\text{диф}} = zFD \frac{c_0 - c_s}{\delta}, \quad (8.10)$$

При смещении потенциала в отрицательную сторону скорость процесса восстановления будет увеличиваться, а концентрация на поверхности уменьшаться и при некотором значении обратится в нуль ($c_s = 0$):

$$i_d = zFD \frac{c_0}{\delta}, \quad (8.11)$$

i_d называют предельным диффузионным током. Поделив (8.10) на (8.11) и решив получившееся уравнение относительно c_s/c_0 , подставим результат в уравнение (8.8):

$$\Delta\varphi = \frac{RT}{zF} \ln \left(1 - \frac{i}{i_d} \right). \quad (8.12)$$

Если лимитирующей стадией является *электрохимическое превращение* на электроде, которое, в свою очередь, тоже может быть сложным процессом и включать не одну стадию, то такого рода поляризацию часто называют *перенапряжением* η . Перенапряжение связано с плотностью тока, протекающего через электрод, эмпирическим уравнением Тафеля:

$$\eta = \varphi - \varphi_{\text{равн}} = a + b \lg |i|, \quad (8.13)$$

где a и b — некоторые константы. Константа a зависит от химической природы и физического состояния электрода (например, степени шероховатости поверхности). Коэффициент b характеризует природу электрохимической реакции, протекающей на электроде, например, для процесса восстановления водорода $b = 0,116$ В.

В рамках теории замедленного разряда значение плотности тока, протекающего через электрод, определяется соотношением:

$$i = i_0 \left[\exp \left(\frac{\alpha_a z F \eta}{RT} \right) - \exp \left(- \frac{\alpha_k z F \eta}{RT} \right) \right], \quad (8.14)$$

где i_0 — плотность тока обмена, α_a и α_k — называются коэффициентами переноса анодного (окисление) и катодного (восстановление) процессов соответственно и могут изменяться в пределах от 0 до 1 (для электродной реакции окисления-восстановления водорода $\alpha_a = \alpha_k = 0,5$). Плотностью тока обмена i_0 называется количество заряда, участвующее в катодной или анодной реакции, в условиях динамического равновесия на электроде в отсутствие суммарного результирующего тока ($i = 0$). Уравнение (8.14) называют *полным уравнением поляризационной кривой*. Из него следует, что при сдвиге потенциала от равновесного значения в отрицательную (катодную) сторону ($\varphi < \varphi_{\text{равн}}$) плотность тока принимает отрицательные значения, а при сдвиге потенциала в положительную (анодную) сторону плотность тока больше нуля. При значительных сдвигах в отрицательную или положительную стороны одной из экспонент в уравнении (8.14) можно пренебречь и, решая соответствующее упрощенное уравнение относительно перенапряжения η , получить:

$$\eta_k = \frac{2,303RT}{\alpha_k z F} \lg i_0 - \frac{2,303RT}{\alpha_k z F} \lg |i_k|, \quad (8.15)$$

$$\eta_a = - \frac{2,303RT}{\alpha_a z F} \lg i_0 + \frac{2,303RT}{\alpha_a z F} \lg i_a. \quad (8.16)$$

Сравнение уравнений (8.15) и (8.16) с уравнением Тафеля (8.13) дает возможность расчета коэффициентов a и b .

Необходимо отметить, что электроосаждение большинства металлов (за исключением Fe, Co и Ni) из растворов их простых солей совершается в условиях диффузионного перенапряжения. Однако восстановление Fe, Co и Ni при электролизе растворов их простых солей, а также процессы электроосаждения различных металлов

из растворов комплексных солей сопровождаются возникновением электрохимического перенапряжения.

Лабораторная работа 11

Определение перенапряжения выделения металлов

Приборы и реактивы

1. Модули «Электрохимия» и «Универсальный контроллер» учебно-лабораторного комплекса «Химия»;
2. Медные электроды — 2 шт.;
3. Хлор-серебряный электрод сравнения ($E = 201 \text{ мВ}$);
4. Датчик температуры;
5. Химический стакан на 50 мл;
6. Проводники;
7. Раствор сульфата меди CuSO_4 0,25 N;
8. Раствор сульфата натрия Na_2SO_4 1 N;
9. Мерная колба на 100 мл.

Порядок выполнения работы

Зачищают медные электроды, промывают их дистиллированной водой и высушивают фильтровальной бумагой. В мерной колбе разводят 25 мл 0,25 N раствора CuSO_4 до 100 мл 1 N Na_2SO_4 . В химический стакан наливают ~35–40 мл полученного раствора сульфата меди CuSO_4 . Погружают рабочий и вспомогательный электроды согласно представленной схеме (см. рис. 8.2). Устанавливают хлор-серебряный электрод в непосредственной близости от поверхности рабочего электрода.

Подключают медные электроды к источнику тока: рабочий и вспомогательный к измерительным каналам 7 и 6 соответственно.

Для регистрации потенциала рабочего электрода подключают его и электрод сравнения к измерительным каналам 4 и 5 соответственно.

1. Запускают программу управления учебно-лабораторным комплексом «Химия».

2. В появившемся окне инициализации («Добро пожаловать в УЛК») необходимо выбрать вариант работы — «Работа с контроллером» (см. рис. 7.1) и войти в программу управления путем нажатия кнопки «Вход». Далее в появившемся окне управления программой включить измерительные каналы «Термодатчик» и «Е4-Е5».

3. После этого записываем значение разности потенциала рабочего электрода и электрода сравнения в отсутствие тока. Затем включаем источник постоянного тока соответствующей кнопкой и регистрируем значения разности потенциала рабочего электрода и электрода сравнения в диапазоне 0–9,9 мА с шагом 0,1 мА и выдержкой при каждом значении силы тока 20 с. Измерения заканчивают по достижении разности потенциалов рабочего электрода и электрода сравнения, равной 2 В.

По окончании эксперимента необходимо измерить площадь рабочей поверхности катода.

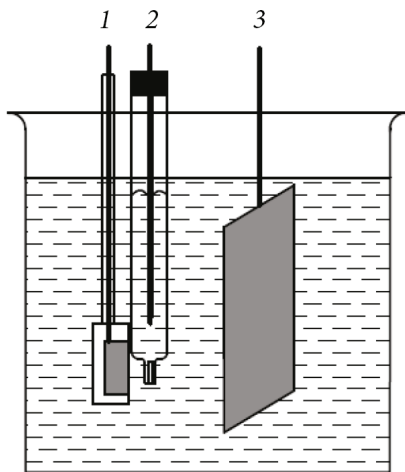


Рис. 8.2. Схема измерительной установки:

1 — рабочий медный электрод (катод); 2 — хлор-серебряный электрод сравнения; 3 — вспомогательный медный электрод (анод)

Обработка результатов эксперимента

Получаемые экспериментальные результаты заносят в табл. 8.1 и представляют графически в координатах «плотность тока — перенапряжение», по полученному графику находят предельный диффузионный ток.

Таблица 8.1

Представление экспериментальных данных

№	Ток, мА	Потенциал катода относительно хлор-серебряного электрода, В	Перенапряжение, В

Оформление результатов

В результате лабораторной работы необходимо оформить отчет, содержащий краткое изложение теоретических основ, хода работы, полученных результатов, включая экспортированные графики, и выводов.

1. Интегральная теплота растворения KCl при 25 °С

m , моли соли на 1 кг H ₂ O	ΔH_m , кДж/моль
$1/\infty$	17,23
0,01	17,39
0,02	17,44
0,05	17,51
0,10	17,55
0,20	17,57
0,30	17,55
0,40	17,50

2. Удельная электропроводность 0,01 N раствора KCl при различных температурах

Температура, t , °С	$\kappa \cdot 10^4, \frac{1}{\Omega \cdot \text{м}}$
15	1141,45
18	1219,93
20	1273,03
25	1408,23
30	1546,63

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие.....	3
1. Термохимия	
Краткая теория.....	5
Лабораторная работа 1. Определение теплоты растворения металлического магния Mg в растворе соляной кислоты HCl.....	8
Лабораторная работа 2. Определение теплоты гидратации хлорида кальция CaCl ₂	21
2. Термодинамика фазовых переходов	
Краткая теория.....	28
Лабораторная работа 3. Определение теплоты испарения жидкости динамическим методом.....	32
3. Гетерогенное химическое равновесие	
Краткая теория.....	36
Лабораторная работа 4. Определение константы равновесия и расчет основных термодинамических величин реакции разложения карбамата аммония.....	39
4. Диаграммы состояния двухкомпонентных систем	
Краткая теория.....	45
Лабораторная работа 5. Построение диаграммы состояния бинарной системы.....	51

5. Электропроводность растворов электролитов	
Краткая теория.....	61
<i>Лабораторная работа 6. Электропроводность растворов электролитов</i>	69
<i>Лабораторная работа 7. Числа переноса ионов в растворах электролитов</i>	74
6. Электрохимическое равновесие электрод — электролит	
Краткая теория.....	81
<i>Лабораторная работа 8. Измерение электродных потенциалов и ЭДС гальванических элементов</i>	89
7. Химическая кинетика	
Краткая теория.....	95
<i>Лабораторная работа 9. Определение скорости реакции разложения мочевины</i>	100
<i>Лабораторная работа 10. Определение скорости реакции инверсии тростникового сахара</i>	108
8. Основы электрохимической кинетики	
Краткая теория.....	115
<i>Лабораторная работа 11. Определение перенапряжения выделения металлов</i>	121
Приложение	124
1. Интегральная теплота растворения KCl при 25 °C	
2. Удельная электропроводность 0,01 N раствора KCl при различных температурах	

Учебное издание

Черепанов Владимир Александрович

Зуев Андрей Юрьевич

Малышкин Дмитрий Андреевич

Середа Владимир Владимирович

Цветков Дмитрий Сергеевич

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Практикум

Заведующий редакцией

Редактор

Корректор

Компьютерная верстка

М. А. Овечкина

А. А. Макарова

А. А. Макарова

В. К. Матвеев

Подписано в печать 30.10.2018 г. Формат 60×84¹/₁₆.
Бумага офсетная. Цифровая печать. Усл. печ. л. 7,44.
Уч.-изд. л. 6,5. Тираж 40 экз. Заказ 189.

Издательство Уральского университета
Редакционно-издательский отдел ИПЦ УрФУ
620083, Екатеринбург, ул. Тургенева, 4
Тел.: +7 (343) 389-94-79, 350-43-28
E-mail: rio.marina.ovechkina@mail.ru

Отпечатано в Издательско-полиграфическом центре УрФУ
620083, Екатеринбург, ул. Тургенева, 4
Тел.: +7 (343) 358-93-06, 350-58-20, 350-90-13
Факс: +7 (343) 358-93-06
<http://print.urfu.ru>

